Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 3

1899

ANNULÉ

CPm 9



BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

ZWEIUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

(1899)

BAND III.

Protocoll der Sitzung vom	9. October	Seite	2535.
»	»	»	28.	»	»	2771.
»	»	»	13. November	»	2975.
»	»	»	27.	»	»	3239.
»	»	»	11. December	»	3503.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11.

1900.

Sitzung vom 9. October 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die Versammlung beim Wiederbeginn ihrer Thätigkeit und bedauert, die erste Sitzung dieses Wintersemesters mit der Mittheilung schwerer Verluste von Mitgliedern eröffnen zu müssen.

Vor Allem ist während der Ferienzeit ein Todesfall eingetreten, welcher leider schon seit Anfang dieses Jahres zu befürchten war; am 16. August starb zu Heidelberg unser Ehrenmitglied

Robert Wilhelm Bunsen

nach langem Leiden im Alter von 88 Jahren.

Mit wehmüthigem Gefühl werden die naturwissenschaftlichen Kreise aller Länder die Nachricht von dem Tode des greisen Forschers vernommen haben, dessen Name zu den glänzendsten des XIX. Jahrhunderts zählte. Aber bei der Trauer über den unersetzlichen Verlust wirkt doch der Gedanke tröstlich, dass ein Menschenleben von über 88 Jahren sich vollendet hat, welches schön war von Anfang an bis ganz nahe zu seinem Ende, dessen Bahn niemals durch ein schweres Schicksal gekreuzt wurde, sondern ungestört verlief im Dienste der Wissenschaft. Von 1833 an, wo Bunsen sich im Alter von 22 Jahren in Göttingen als Privatdocent habilitirt hatte, sodann in den späteren Stellungen in Cassel, Marburg und Breslau bis zu seiner letzten in Heidelberg, aus der er 1889 ausschied, also während eines Zeitraumes von 56 Jahren, war er in ununterbrochener Thätigkeit als Forscher und Lehrer geblieben. Mit Befriedigung konnte er im Alter zu-

rückblicken auf ein Leben voll köstlicher Arbeit, auf Schöpfungen, welche der Wissenschaft neue Bahnen eröffneten und der Menschheit Nutzen gebracht haben. Ruhm und Ehre sind dem Hingeschiedenen in reichem Maasse zu Theil geworden; aber noch ein anderes grösseres Glück hat ihn auf seinem ganzen Lebenswege begleitet, die Liebe und Verehrung aller Menschen, mit denen er in Berührung kam. Er war dieser Zuneigung werth. Sein bis in's Alter jugendlich fühlendes Gemüth, die Güte, welche er Jedem entgegenbrachte, sein feiner Humor und nicht zum mindesten die echte Bescheidenheit, die ihn auszeichnete, waren zu einem Charakter von seltener, liebenswürdiger Art vereint. Diese Eigenschaften in Verbindung mit der wissenschaftlichen Grösse und Genialität des Mannes, endlich seiner sympathischen äusseren Erscheinung gestalteten sich zu einem Bilde, welches Allen, die das Glück seines Umganges genossen haben, in unvergesslicher Erinnerung bleiben wird.

Die nähere Schilderung des Lebenslaufes Bunsen's kann nicht Sache dieses vorläufigen Nachrufes sein; sie bleibt einem ausführlichen Nekrologe vorbehalten, welcher später in den »Berichten« erscheinen wird. Nur ein ganz kurzer Ueberblick möge hier folgen.

Bunsen war am 31. März 1811 zu Göttingen geboren; er promovirte daselbst 1830 und habilitirte sich 1833 als Privatdocent. Im Jahre 1836 erhielt er die Lehrstelle für Chemie an dem polytechnischen Institute zu Cassel und wurde 1838 als ordentlicher Professor an die Universität Marburg, 1851 nach Breslau und endlich 1852 nach Heidelberg berufen. Von da an entfaltete sich Bunsen's Wirksamkeit, besonders nachdem das von ihm neu geschaffene Laboratorium im Frühjahr 1855 eröffnet worden war, in bewunderungswürdiger Weise. Aus allen Ländern strömten Schüler zu [1]), deren Unterrichtung er sich stets persönlich

[1]) In jenen ersten Semestern hatten sich neben dem Verfasser dieser Zeilen Lothar Meyer, Pebal, G. Quincke, Roscoe, Beilstein, Carius, Bahr, Liebon, Aug. Matthiessen u. A. zusammengefunden, wodurch ein Kreis anregendster Art entstand, dem auch die damaligen Privatdocenten Kekulé und Erlenmeyer sich anschlossen.

angelegen sein liess, und zahlreiche schöne Arbeiten entstanden unter der Leitung des Meisters. Viele Generationen von Chemikern haben seitdem zu seinen Füssen gesessen und verdanken ihm einen grossen Theil ihrer Kenntnisse.

Mit Freude und Eifer hatte Bunsen die Lehrthätigkeit viele Jahre hindurch fortgesetzt, bis endlich 1889 zunehmende Ermüdung ihn zwang, sein Amt im Alter von 78 Jahren niederzulegen und aus den altgewohnten Räumen des Laboratoriums zu scheiden.

Noch eine Lebensdauer von 10 Jahren war seitdem Bunsen beschieden. Ueber diese letzte Periode hat sein Arzt, Hr. Prof. Oppenheimer, auf die Bitte der Redaction die Güte gehabt, einen Bericht einzusenden, dessen wörtlicher Abdruck hier folgt:

»Nach dem Rücktritt von seinem Lehramt und seiner Berufsthätigkeit begann für Bunsen der Kampf zwischen der immer noch vorhandenen Lebenslust und Schaffensfreude mit den unausbleiblichen Beschwerden, welche das Greisenalter auch bei der kräftigsten Körperconstitution verursacht. In den ersten Jahren verfolgte der Achtzigjährige noch mit grossem Interesse die Fortschritte auf dem Gebiete der Physik und Chemie. Er selbst hatte eine experimentelle Untersuchung über eine Frage der Optik begonnen, zu deren Ausführung er in seiner ingeniösen Weise die primitivsten Mittel benutzte. Er musste aber bald die Wahrnehmung machen, dass er sie nicht vollenden könne, weil sein linkes Auge — die Sehkraft des rechten hatte er schon seit langer Zeit in Folge einer Explosion verloren — ihm den Dienst versagte. Sein Gesichtsfeld wurde immer enger, und nur mit Hülfe starker Convexgläser konnte er grosse Schrift lesen, Zeitschriften mit kleinem Druck waren ihm grösstentheils verschlossen. Sein Interesse für Naturwissenschaft erlahmte jedoch nicht; mit Freude und Dankbarkeit lauschte er den Gesprächen seiner Freunde, die ihn über die Fortschritte ihrer Disciplin unterrichteten, zuweilen auch durch die Erzählung eines Scherzes erheiterten. Im Laufe der Zeit wurden aber die Unterhaltungen sowohl für die besuchenden Freunde wie für ihn selbst sehr anstrengend, weil sein Gehör sich beträchtlich vermindert hatte; ihm war diese Beob-

achtung besonders peinlich, da er wohl einsah, dass die Abnahme der Sinnesfunctionen auch eine Herabsetzung der geistigen Kräfte im Gefolge haben müsse. So bemächtigte sich seiner eine melancholische Stimmung, die nur vorübergehend durch eine angenehme Unterhaltung oder — was für sein kindliches Gemüth und seine Freude an der Natur charakteristisch ist — durch Stunden lange Ausfahrten in den Wald und das Gebirge unterbrochen wurde. Im Ganzen setzten sich jedoch die Alterveränderungen in seinem Gehirn fort, der Kreis seiner Vorstellungen und Interessen wurde in den letzten Wochen seines Lebens immer kleiner, die körperlichen Functionen schwächer, und in Ruhe und Ergebung verschied der grosse, für alle Zeiten hervorragende Mann.«

Was schliesslich die Arbeiten Bunsen's betrifft, so ist der Umfang derselben ein zu gewaltiger, um hier des Näheren darauf einzugehen; nur den Namen nach können wir die wichtigsten derselben vorüberziehen lassen. Sie beginnen 1834 mit der Schrift über das Eisenoxyd als Gegengift der arsenigen Säure, worauf bald die grosse Untersuchung über das Kakodyl und seine Verbindungen folgte, die zuerst Bunsen's Ruf begründete. In dieselbe Zeit (1836—40) fällt auch schon die Beschäftigung mit der Analyse von Gasgemengen, welche sich bis zum Jahre 1857 fortsetzt, wo der Gegenstand durch die Herausgabe der »Gasometrischen Methoden« seinen Abschluss findet. In ganz anderer Richtung bewegen sich manche in den Jahren 1847—54 erschienene Abhandlungen, sie betreffen die Erforschung vulkanischer Probleme, insbesondere die Geisire Islands. Frühzeitig (1841) beginnen auch schon die Arbeiten aus dem Gebiete der Elektrochemie; die Construction des Kohlezinkelementes und die Abscheidung von Metallen durch den Strom, zunächst des Chroms und Mangans aus wässrigen Lösungen, sodann des Magnesiums, Aluminiums, Lithiums, ferner der Erdalkalimetalle und der Ceritmetalle aus den geschmolzenen Chloriden. Mit dem Beginn der Heidelberger Zeit treten wiederum neue Arbeitsrichtungen dazu; die Einführung der Jodometrie in die Maassanalyse, die mit Roscoe vorgenommenen photochemischen Untersuchungen; bald aber folgt die glänzendste aller Bunsen'schen Schöpfungen, die Spectralanalyse. In

den Jahren 1860 und 1861 erschienen die beiden ersten in Gemeinschaft mit G. Kirchhoff ausgeführten Arbeiten darüber, welche bereits auch die Entdeckung des Cäsiums und Rubidiums brachten. Bis in's Jahr 1875 setzten sich die Untersuchungen auf diesem Felde fort, indem noch weiter die nähere Charakterisirung der neuen Elemente, sowie besonders die Feststellung der Absorptionsspectren von seltenen Erden hinzutritt. Aber noch eine Reihe ganz anderer wichtiger Arbeiten stammen aus den 60-er Jahren, wie diejenigen über die Erbin- und Ytter-Erde, das Rhodium, ferner über die Flammenreactionen, die Gewichtsbestimmung von Gasen und Dämpfen, das Auswaschen der Niederschläge, wobei zum ersten Male die Wasserluftpumpe auftritt, und endlich über die Temperatur der Flammen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs. Im Jahre 1870 erscheinen die höchst wichtigen Versuche mit dem Eiscalorimeter. Von da an werden die Abhandlungen seltener; 1883—86 beschäftigt sich Bunsen mit der Verdichtung der Kohlensäure an Glasflächen, und endlich 1887 bringen die Annalen der Physik und Chemie die letzte Publication, diejenige über das Dampfcalorimeter.

Durch alle Arbeiten Bunsen's, von der ersten bis zur letzten, geht ein gemeinsamer Zug, das Ringen nach der Erhaltung vollständig einwurfsfreier Resultate, und demnach umsichtigste Ueberlegung sowie musterhaft genaue Ausführung aller Versuche. Daneben tritt aber noch ein anderes charakteristisches Merkmal auf, die wunderbare Geschicklichkeit in der Ueberwindung experimenteller Hindernisse und die Gabe, neue Apparate und Methoden mit gewöhnlich äusserst einfachen Mitteln zu construiren. Bunsen's Arbeiten bleiben für immer Muster echt wissenschaftlicher Behandlung, und ihr Studium wird noch manchen künftigen Generationen von Chemikern und Physikern hohen Genuss und Belehrung bieten.

Betreffend den Verlust eines zweiten Ehrenmitgliedes bittet der Vorsitzende Hrn. Liebermann, zu einem Nachruf das Wort zu nehmen.

Auch unser Ehrenmitglied:

SIR EDWARD FRANKLAND

K. C. B.; F. R. S.

nimmt in der Geschichte der Chemie einen hervorragenden Platz ein und gehört zu den Pionieren jener klassischen Zeit, in welcher die Grundlagen unserer heutigen Constitutionserkenntniss gelegt wurden. Ein eigenthümliches Zusammentreffen hat es gewollt, dass wir heute Frankland's Gedächtniss im unmittelbaren Anschluss an dasjenige seines Lehrers Bunsen feiern, der einen nachhaltigen Einfluss auf Frankland ausgeübt hat, und zu welchem dieser stets mit grösster Dankbarkeit und Verehrung aufblickte.

Frankland wurde am 18. Januar 1825 zu Churchtown bei Lancaster geboren. Nach Absolvirung der dortigen Lateinschule wandte er sich dem Studium der Chemie am Museum of Practical Geology in London unter Lyon Playfair zu. 1847 ging er nach Giessen und Marburg, wo er das Glück hatte, unter Justus Liebig und Robert Bunsen zu arbeiten und gleichzeitig in dem etwas älteren Herrmann Kolbe, der bereits Assistent bei Bunsen und Playfair gewesen war, einen Freund und Arbeitsgenossen zu finden. Diese Umstände haben die Entwickelung und die Lebensarbeit Frankland's sehr wesentlich beeinflusst. Die theoretischen Anschauungen Kolbe's, mit dem gemeinsam er seine ersten Arbeiten ausführte, haben ihn längere Zeit beherrscht. Bunsen's Kakodylarbeit, deren Einfluss auch in Kolbe's Annahme der gepaarten Radicale in den Säuren hervortritt, wirkte in Kolbe und Frankland's Arbeit über die Cyanüre, bei der Aufsuchung und vermeintlichen Auffindung der für existenzfähig gehaltenen organischen Radicale, fort; der befruchtende Einfluss der Kakodylarbeit ist auch noch bei Frankland's folgender Entdeckung des Zinkäthyls und der metallorganischen Verbindungen sichtbar. Seinem »Freund und Lehrer Robert Bunsen« hat daher Frankland auch die Gesammtausgabe seiner Werke, welche 1877 unter dem Titel: »Experimental Researches in pure, applied and physical Chemistry« erschien, zugeeignet. Diesen Beziehungen zu den deutschen Fachgenossen ist es auch zu danken, dass ein

grosser Theil der Arbeiten Frankland's originaliter in deutschen Zeitschriften, namentlich in Liebig's Annalen, veröffentlicht ist.

Die hohe Bedeutung von Frankland's Arbeiten für die Entwickelung der Chemie im Kampf der Theorien während der Mitte dieses Jahrhunderts ist längst in den Annalen der Geschichte unserer Wissenschaft verzeichnet und darf umsomehr hier nur gestreift werden, als ihre detaillirte Behandlung einem zu erwartenden ausführlichen Nekrologe vorbehalten bleiben soll. Hier mag nur kurz ihr wesentlicher Inhalt und Verlauf skizzirt werden.

Schon die erste von Kolbe und Frankland gemeinsam ausgeführte Arbeit über die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl brachte, in der vermeintlichen Isolirung der organischen Radicale, der von Frankland adoptirten Ansicht Kolbe's von den organischen Säuren als radical-gepaarten Oxalsäuren eine wesentliche Stütze. Wenn letztere Auffassung auch später einer besseren hat weichen müssen, so hat sie doch den Einblick in den Bau zumal der Säuren und Nitrile wesentlich gefördert. Aus dieser Anschauung heraus machten dann Kolbe und Frankland die wichtige Entdeckung von der allgemeinen Spaltung der Nitrile in Ammoniak und Fettsäuren, wodurch zugleich ein bedeutsamer Schritt in der Synthese organischer Verbindungen erreicht war. Denn diese Reaction, im Verein mit der ältesten Gewinnung der Nitrile aus ätherschwefelsauren Salzen und Cyanalkalien, gestattete zum ersten Mal einen systematischen Aufbau von irgend einem Alkohol zu der nächst kohlenstoffreicheren Säure. Auch die von Frankland noch auf verschiedenen neuen Wegen isolirten »organischen Radicale«, welche sich später nicht als die gesuchten Radicale, sondern, wie es A. W. Hofmann Frankland gegenüber vorausgesagt hatte, als die gesättigten Kohlenwasserstoffe der verdoppelten Formel erwiesen, haben darum für die Forschung der damaligen Zeit keine geringe Bedeutung gehabt; auch hier wurde ihre Weiterverfolgung die unmittelbare Ursache zu Frankland's epochemachender Entdeckung der zinkorganischen und in deren Gefolge der metallorganischen Verbindungen des Zinns, Quecksilbers, Bors u. A. In diesen, namentlich den zinkorganischen, Ver-

bindungen lernte man nicht allein eine der auch heute noch merkwürdigsten Verbindungsklassen kennen. Eben sie und ihre von Frankland in ausgezeichneter Weise durchgearbeiteten Abkömmlinge führten diesen zu theoretischen Schlussfolgerungen, welche ihn zu einem der Vorläufer in der Erkennung des Werthigkeitsprincipes machten, für das allerdings erst einige Jahre später August Kekulé, selbstständig und unabhängig, den bewussten, klaren und durchschlagenden Ausdruck fand, der noch heute die Chemie beherrscht.

Mit den zinkorganischen Verbindungen trat die Synthese organischer Verbindungen wiederum in eine neue Phase ein. Am schlagendsten zeigen dies die zahlreichen schönen Arbeiten, welche Frankland gemeinsam mit seinem Freunde B. F. Duppa in der Folgezeit veröffentlichte, die, mit der Synthese der Leucinsäure aus Oxalester und Zinkäthyl beginnend, in ununterbrochener Folge zu den mono- und dialkylirten Essigsäuren, den Mono- und Dialkylacetonkohlensäureestern, den alkylirten Gliedern der Milch- und Akrylsäurereihe und den homologen Ketonen führen; wahre Fundgruben neuen, für die Entwickelung der organischen Chemie hochwichtigen Materials.

Frankland begnügte sich aber nicht allein mit dieser wissenschaftlichen Thätigkeit. Nachdem er 1851 zum Professor der Chemie am Owens College in Manchester ernannt war, bekleidete er nach einander das gleiche Amt am St. Bartholomews-Hospital in London (1857), der Royal Institution of Great Britain ebendaselbst (1863); 1865 wurde er der Nachfolger A. W. Hofmann's im Royal College of Chemistry (Royal School of Mines) und 1881 auch Professor an der Normal School of Science, South Kensington Museum. Ausser seiner Lehrthätigkeit beschäftigten ihn amtlich namentlich ausgedehnte Untersuchungen über die Wasserversorgung Londons und über die Verunreinigung der Flusswässer, deren Ueberwachung ihm als einem von Her Majesty's Commissioners oblag. Die erstere Gattung von Arbeiten, welche sich auf das von 8 privaten Gesellschaften von verschiedenen Orten her der englischen Hauptstadt zugeführte Wasser bezieht, hat er, z. Th. in Gemeinschaft mit H. E. Armstrong,

über 30 Jahre fortgeführt, und monatlich dem Registrar General und Local Government Board darüber berichtet; bezüglich der zweiten Aufgabe hat Frankland in den Jahren 1868—1874 nicht weniger als 7 grosse, höchst werthvolle Jahresberichte geliefert, welche vorbildlich und für die Kenntniss dieser mit der Sanirung der Städte auf's Engste verknüpften Verhältnisse von grösster Bedeutung geworden sind. Zahllose Fragen, welche sich auf die Analyse des Wassers, seine Härte, Verunreinigungen, Reinigung u. A. beziehen, hat er dabei in eingehender und genialer Weise durchforscht und das Gebiet mit immer neuen Methoden und einer Fülle genialer Gedanken bereichert. Die Berichte darüber sind in seinen oben angeführten »Experimental Researches« abgedruckt. In diesen finden sich auch zahlreiche interessante Untersuchungen und Aufsätze aus anderen Wissensgebieten, so namentlich über die Eiszeit, die Sonnenwärme, Schattentemperaturen, die Quelle der Muskelkraft u. A.

Aeussere Ehren sind Frankland reichlich zu Theil geworden; er war Mitglied fast aller Akademien der Wissenschaften (London, Paris, Berlin, Wien, Petersburg, München, Upsala, Amerika), Ehrendoctor mehrerer Universitäten etc.; 1897 ernannte ihn die Königin zum Commandeur des Bathordens (K. C. B.).

Frankland starb, nach kurzer Erkrankung, 74 Jahre alt am 9. August d. J. zu Golaa, Gudbrandsdahl in Norwegen, in welchem Lande er häufig sommerliche Erholung gefunden hatte.

Die chemische Gesellschaft beklagt ferner den am 19. September erfolgten Tod ihres Mitgliedes, des französischen Senators:

August Scheurer-Kestner.

August Scheurer, am 11. Februar 1833 zu Mülhausen i. E. als Sohn eines dortigen Kattundruckers geboren, widmete sich dem Studium der Chemie, dem er u. A. im Laboratorium von Wurtz in Paris oblag. Den Beinamen Kestner nahm er, elsässer Sitte gemäss, nach seiner Verheirathung mit einer Tochter des Fabricanten chemischer Producte Kestner in Thann i. E. an. Er übernahm früh die Leitung der altberühmten Kestner'schen Fabrik und fand hier reichlich Gelegenheit zu zahlreichen und ausgedehnten Arbeiten auf chemisch-technischem Gebiet, die sich während einer langen Reihe von Jahren in den Bulletins de la société industrielle de Mulhouse und der Société chimique de Paris, sowie den Annales de Chimie und den Comptes rendus hinziehen. Sie schliessen sich meist eng an die Fabrication der von ihm geleiteten Fabrik an und besitzen z. Th. dadurch besonderen praktischen Werth. Namentlich ausführlich hat er die Sodafabrication nach Le Blanc theoretisch und praktisch in allen ihren Verzweigungen und Einzelheiten (Soda, Sodarückstände, Schwefelsäure, Schwefelgewinnung, Pyrite, Selenschlamm, Chlorkalk, Platinverluste), dann auch Zinn- und Eisen-Salze, Beizen, Guignets Grün u. A. bearbeitet. Seine hervorragendste Arbeit ist aber unstreitig die zumeist gemeinsam mit Ch. Meunier ausgeführte Untersuchung über die Verbrennungswärme und die Verbrennungsproducte der verschiedensten Stein- (und Braun-)Kohlen, die er mit grossen Mitteln länger als 2 Jahrzehnte fortführte, und die einen grossen bleibenden technischen Werth besitzt.

Scheurer-Kestner hat auch am politischen Leben Frankreichs, seit 1875 als Senator, lebhaften Antheil genommen; sein mannhaftes Auftreten in den jüngsten Processwirren Frankreichs ist noch in frischem Gedächtniss.

Auch im Kreise unserer italienischen Mitglieder haben wir einen schmerzlichen Verlust zu beklagen. In der Nacht vom 5. zum 6. September starb — im Begriffe, eine Erholungsreise anzutreten, — während einer Eisenbahnfahrt vor der stazione di Diamante in Calabrien

Amerigo Andreocci,

Professor der pharmaceutischen Chemie an der Universität Catania. Andreocci war am 12. October 1863 in Perugia geboren; von 1883—1886 war er als Assistent an der Universität Perugia thätig; 1888 erwarb er in Genf das Laureat der Naturwissenschaften; von 1889 bis 1897 bekleidete er die Assistenten-Stelle am chemischen Universitäts-Institut zu Rom unter Cannizzaro; 1897 wurde er nach Catania berufen. Seiner wissenschaftlichen Thätigkeit verdanken wir, obwohl sie kaum mehr als ein Jahrzehnt umfasst, eine stattliche Reihe erfolgreicher Untersuchungen, welche vornehmlich zwei Gebieten der organischen Chemie — der Gruppe der Pyrrodiazole (1.2.4-Triazole) und des Santonins — gewidmet waren. Im Laufe seiner Arbeiten über die Pyrrodiazole glückte ihm die Entdeckung des Stammkörpers der Gruppe, des freien 1.2.4-Triazols; wenige Tage vor seinem Tode brachte die Gazzetta chimica noch eine zusammenfassende Abhandlung, in welcher er die Constitution der Pyrrodiazolderivate eingehend besprach. Der Chemie des Santonins führte er eine Reihe von Isomeren des Santonins und der santonigen Säure zu, durch deren weiteres Studium er werthvolles Material zur Klarlegung ihrer gegenseitigen, für das Kapitel der Desmotrop-Isomerie und der Stereoisomerie interessanten Beziehungen beibrachte.

Die Anwesenden ehren das Andenken der Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Hr. E. Fischer berichtet dann über die Beerdigung von R. Bunsen, bei welcher er im Namen der Gesellschaft einen Kranz am Sarge des entschlafenen Meisters niederlegte. Die Feier fand am 19. August auf dem schönen Friedhof zu Heidelberg, welcher durch seine herrliche Lage und sorgfältige Pflege an die berühmtesten campi santi Italiens erinnert, bei prächtigem Wetter statt und verlief in sehr würdiger Weise. Trotz der Universitäts-Ferien hatte sich ein grosser Kreis von Leidtragenden mit der Familie des Verstorbenen vereinigt, um dem grossen Forscher, dem Nestor und berühmtesten Lehrer der Hochschule die letzten Ehren zu erweisen. Von allen Seiten der Windrose waren die Professoren und viele Studirende aus der Sommerfrische zu dem Zwecke heimgekehrt. Das grossherzogliche Haus, die übrigen badischen Hochschulen, die Stadt Heidelberg, die gelehrten Gesellschaften der Umgegend hatten Vertreter gesandt, und besonders zahlreich waren auch aus dem industriereichen Rheinlande die Chemiker herbeigeeilt.

In einer Reihe warm empfundener Ansprachen gedachte man nicht allein der wissenschaftlichen Grossthaten und der segensreichen Lehrthätigkeit, sondern ganz besonders auch der originellen Persönlichkeit und der vortrefflichen Charaktereigenschaften des Entschlafenen, seiner Gutmüthigkeit, Opferwilligkeit, Bescheidenheit und seines feinen Humors. Der jetzigen Generation wird häufig der Vorwurf gemacht, dass sie rasch lebe und noch rascher vergesse. Wer der Feier am Grabe Bunsen's beiwohnte, konnte anderer Ansicht werden; als wir in weihevoller Stimmung von der Stätte des Friedens schieden, da hat wohl Jeder die Ueberzeugung mitgenommen, dass nicht allein der Name Bunsen's in der Geschichte der Wissenschaft, sondern dass auch seine sympathische Persönlichkeit noch lange in der dankbaren Erinnerung der zahlreichen Freunde, Schüler und Verehrer fortleben wird.

Ein für unsere Gesellschaft freudiges Ereigniss war die am 17. September d. J. zu München erfolgte feierliche Ueberreichung der Pettenkofer-Medaille.

Wie den Mitgliedern bekannt ist, hat der Vorstand vor etwa einem halben Jahre beschlossen, zum 50-jährigen Gedächtniss an Pettenkofer's einflussreiche Betrachtungen über die Atomgewichte eine Medaille prägen zu lassen. Auf Wunsch des Münchener Localcomités ist die Herstellung derselben so beschleunigt worden, dass die Uebergabe des ersten aus Gold hergestellten Exemplars an Geheimrath Max von Pettenkofer schon bei der diesmal in München tagenden Naturforscher-Versammlung stattfinden konnte. Die Medaille trägt auf der einen Seite das Bildniss Pettenkofer's und auf der anderen die Worte »Gewidmet von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1850—1900«.

Die Ueberreichung geschah im Gebäude der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durch eine Abordnung, bestehend aus den HHrn. A. von Baeyer, W. Koenigs, J. H. van't Hoff und E. Fischer, wobei Letzterer als Vertreter des Präsidenten der Gesellschaft folgende Ansprache hielt:

Excellenz und hochverehrter Herr College! Nahezu 50 Jahre sind verflossen, seit die hiesige Akademie der Wissenschaften Ihre gedankenreiche Abhandlung »Ueber die regelmässigen Abstände der Aequivalentzahlen der sogenannten einfachen Radicale« empfing. Die darin niedergelegten Betrachtungen, welche acht Jahre später von Dumas wiederholt wurden, gaben die wichtigste Anregung zur Aufstellung des periodischen Systems der Elemente und haben dadurch in der Geschichte unserer Wissenschaft eine dauernde Bedeutung erlangt. Seitdem sind die chemischen Theorien allerdings nicht mehr Gegenstand Ihrer Studien gewesen; denn es gewährte Ihrem erfinderischen Genius grösseren Reiz, nach dem Vorbilde Ihres Lehrers und Freundes Liebig die chemischen Methoden auf die verwickelten Probleme der Physiologie und Hygiene anzuwenden oder sie in den Dienst des praktischen Lebens, der Künste und Gewerbe, zu stellen. Die glänzenden Erfolge, die Sie dabei erzielten, haben in manchen Kreisen den Glauben erweckt, dass Sie vorzugsweise der Biologie und Heilkunde oder der Technologie angehörten. Aber die Chemiker haben niemals aufgehört, Sie als den ihrigen zu betrachten, und auch Sie werden sich gern erinnern, dass Ihr Geist an den exacten Methoden unserer Wissenschaft die strenge Schulung erhielt, welche sich auf anderen Gebieten so trefflich bewährte. In der That haben Sie immer wieder mündlich und schriftlich, in Poesie und Prosa Ihre treue Anhänglichkeit an die Chemie bekundet. Wir aber glaubten, zum 50-jährigen Gedächtniss an Ihre berühmte Abhandlung und bei Gelegenheit des heurigen Naturforschertages das Band, welches Sie mit uns verknüpft, durch einen neuen Beweis der Verehrung und des Dankes noch enger schlingen zu sollen. Auf Anregung der Münchner Fachgenossen, insbesondere auch des kürzlich verstorbenen Professors Wilhelm v. Miller, hat deshalb der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft, welche Ihren gefeierten Namen schon lange auf der Rolle der Ehrenmitglieder führt, mit besonderer Freude eine Medaille mit Ihrem Bilde anfertigen lassen, um dadurch Ihren zahlreichen Schülern und Freunden eine willkommene Gelegenheit zu geben, ein schönes Andenken an den verehrten Meister zu erwerben. Wir sind nun beauftragt, Ihnen heute das erste Exemplar des von Professor A. Hildebrand mit bekannter Meisterschaft ausgeführten Werkes zu übergeben. Wir thun das mit dem innigen Wunsche, dass ein gütiges Geschick Ihnen noch lange die bewunderungswerthe körperliche und geistige Frische bewahren möge zum Nutzen der Wissenschaft, zur aufrichtigen Freude Ihrer Fachgenossen und weiter Kreise unseres Volkes.

Hr. v. Pettenkofer nahm sichtlich bewegt die Huldigung entgegen, dankte mit warmen Worten für die ihm erwiesene Ehre und betonte nochmals seine treue Liebe zur Chemie. Etwas später hat er in einem ausführlichen Schreiben seinen Dank wiederholt und gleichzeitig sehr interessante Mittheilungen über seine wissenschaftliche

Laufbahn gemacht, welche als werthvolles geschichtliches Document vorläufig dem Archiv der Gesellschaft einverleibt wurden.

Der Vorsitzende begrüsst die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder HHrn. Prof. Bistrzycki-Freiburg (Schweiz) und Prof. Muthmann-München.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Rücker, H. von, Lausanne;
Henle, F., Emmerich, W., Lessing, R., } München;
Weber, H., Heidelberg;
Sevin, O., Göttingen;
Kassner, Prof. Dr. G., Münster;
Winter, E., Schlenk, O., } München;
Müller, C., Berlin;
Herbst, C., Litterer, G., Wildt, H., Nowakowski, L., } Freiburg, Schweiz;
Deiss, E., Stuttgart;
Grossmann, A., Dresden;
Wisbar, Dr. G., Berlin;
Lange, A. E., Brunswig, R., Strauss, E., Speyer, E., Riffart, I., } Heidelberg;
Bosch, Dr. C., Ludwigshafen;
Grüttefien, Dr. W., Elberfeld;
Voswinckel, Dr. H., Berlin;
Reder, O., Bufleb, H., Smyth, Morl., Robertson, I. G., } Jena;
Wernick, Dr. W., Stralsund;
Moritz, C., Neu-Ruppin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Chapman, Alfred C., London E. C. 23 Leadenhallstr. (durch P. Jacobson und F. Sachs);
Bladgen, Dr. J. W., Darmstadt, Wendelstr. 42 (durch H. Finger und Jos. Paul);

Gulewitsch, Prof. Dr. Wladimir von, Charkow, Laboratorium für Medicinische Chemie (durch H. Landolt und W. Marckwald);

Gembicki, Dr. Ludwig, Halberstadt, Farbenwerke C. H. Faass (durch P. Jacobson und F. Sachs);

Lurie, Mark,
Friedmann, Walter,
Reis, Felix,
Hadorff, Karl,
} Strassburg i. E., Chem. Institut, Goethestr. (durch R. Fittig und W. Köhl);

Reinberg, Otto, Bradford, 16 Crosslandstr. (durch S. Ruhemann und P. Jacobson);

Hale, William J.,
Wheeler, Alvin S.,
Earle, Richard B.,
Heimrod, George W.,
Koch, Waldemar,
Cohore, Wallace P.,
} Cambridge, Mass., U. S. A., Boylston Hall (durch C. L. Jackson und H. B. Hill);

Gies, Dr. William John, Instructor of physiological Chemistry, New York City, 437 West 59 Street, Columbia University (durch A. Heffter und A. Tschirch);

Jagt, H. A. C. van der, Scheweningen
Lebret, I. M. C., Leur, N. Brabant Rübenzuckerfabrik, Director Heerman Voss
Kley, P. D. C., Assistent am mineral. Institut des Polytechnicums, Delft
Locker de Bruyne, W., Haag, Celebesstr.
Berkemeyer, W., Rotterdam, Mauritsweg
Herson, G. van, } Delft, Polytechni-
Hollemann, M., } cum
Lonkhuyzen, J. van, Amsterdam, Affinieranstalt des Hrn. Dr. van Dorp, Boongracht
Six, J. W., Karlsruhe i. B., Landesgewerbehalle
} (durch S. Hoogewerff und L. Aronstein);

Wolfes, Dr. Otto, Berlin NW., Calvinstr. 25 III (durch E. Fischer und P. Jacobson);

Szeptycki, Leo Graf von, Charlottenburg (durch C. Liebermann und Th. Lauser).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Hell und C. Haeussermann. Lfrg. 84. Braunschweig 1899.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 103. Hamburg, Leipzig 1899.
753. Roscoe-Schorlemmer's ausführliches Handbuch der Chemie von J. W. Brühl. VII. Bd. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. 5. Bd. Bearb. in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan. Braunschweig 1899.
974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 4.—14. Lfrg. Hamburg und Leipzig 1899.
977. The Royal Society, The record of —. 1897. No. I. London 1899.
978. Treadwell, F. P. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. I. Bd. Qualitative Analyse. Leipzig, Wien 1899.

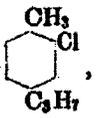
Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

399. August Klages und A. Kraith: Untersuchungen in der Carvonreihe.

(Eing. am 15. Juni; mitgeth. in der Sitzung am 24. Juli von Hrn. W. Marckwald.)

Durch Ueberführung der Glieder der Carvonreihe in 2-Chlorcymol,



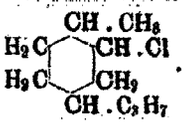
lässt sich direct der Nachweis führen, dass in dieser Reihe die Ketogruppe die Stellung 2 zur Methylgruppe einnimmt.

Die Umwandlung in 2-Chlorcymol geschah nach der Methode, die Jünger und Klages für den Abbau des Menthols[1]) benutzt haben.

I. Abbau des Carvomenthols.

Carvomenthol[2]) wurde aus dem Carvenon, das nach Klages[3]) aus Dihydrocarvon bereitet war, durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten.

[1]) Diese Berichte 26, 823. [2]) Diese Berichte 29, 314.
[3]) Diese Berichte 32, 1516.

2-Chlorhexahydrocymol, 

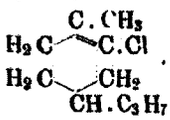
30 g Phosphorpentachlorid wurden mit sorgfältig getrocknetem Petroläther überschichtet und dann allmählich 20 g Tetrahydrocarveol eingetragen. Schon bei Zimmertemperatur beginnt unter Salzsäureabspaltung die Reaction, die man durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führt. Das Reactionsproduct wurde auf Eis gegossen und nach Zersetzung des gebildeten Phosphoroxychlorides mit Aether aufgenommen. Zur vollständigen Zersetzung desselben ist es vortheilhaft, die ätherische Lösung einige Male mit verdünnter Salzsäure tüchtig durchzuschütteln. Hierauf wäscht man mit Sodalösung, dann mit Wasser, hebt die ätherische Lösung ab, trocknet sie mit Glaubersalz und verdampft den Aether auf dem Wasserbade. Das zurückbleibende Oel siedet unter 20 mm Druck bei 85°.

Volumgewicht bei 18°	0.935.
Brechungsindex n_D	1.46179.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{19}Cl$ . .	50.977.
» gef.	50.70.

Das Chlorhexahydrocymol eignet sich nicht für den Abbau, da es das Halogen als Salzsäure leicht abspaltet und in Carvomenthen übergeht.

Dagegen ist das vom Tetrahydrocarvon sich ableitende Chlorid ein sehr beständiger Körper. Es wurde daher das Carvomenthol zu Carvomenthon mittels Chromsäure und Eisessig oxydirt. Das Carvomenthon zeigte den richtigen Siedepunkt 222—224° und gab die Bisulfitverbindung. Durch Phosphorpentachlorid wurde es übergeführt in

2-Chlor-Δ^1-Terpen (2-Chlortetrahydrocymol) [1]),



30 g Phosphorpentachlorid wurden mit trocknem Petroläther überschichtet und langsam 20 g Tetrahydrocarvon hinzugesetzt. Es trat unter Erwärmung Chlorwasserstoffabspaltung ein. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product wie oben verarbeitet.

[1]) Die Berechtigung der oben gegebenen Formel gründet sich auf die von Baeyer nachgewiesene Thatsache, dass die den Alkylen benachbarten tertiären Wasserstoffatome hydrirter Benzole bei weitem reactionsfähiger sind, als die secundären.

Das gewonnene Chlorid siedet unter 20 mm Druck bei 112°, unter Atmosphärendruck bei 210—211°.

Volumgewicht bei 18°	1.001.
Brechungsindex n_D	1.52301.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{17}Cl$ . .	50.58.
» gef.	50.19.

$C_{10}H_{17}Cl$. 0.1536 g Sbst.: 0.1261 g AgCl.
Ber. Cl 20.58. Gef. Cl 20.31.

Das normale Dichlorid, das aus diesem Keton zunächst entsteht, ist ein sehr unbeständiges Oel, das leicht beim Destilliren oder beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali oder Chinolin Salzsäure abspaltet. Es wurde in diesem Falle nicht näher untersucht.

Das 2-Chlorterpen eignet sich nun für den Abbau, da es ein tertiäres Chloratom



enthält, und dieses in hydrirten Benzolen fest gebunden ist.

Wir haben uns an einer Anzahl von Beispielen überzeugt, dass das Chlor selbst beim Behandeln mit Eisessig und essigsaurem Silber im Rohr bei 250° nicht durch die Acetylgruppe ersetzt werden konnte. Eine derartige Beobachtung liegt auch beim 3-Chlorterpen vor und gilt ohne Zweifel auch für das Bromcamphen[1]), dessen Bromatom weder durch Sieden mit Chinolin noch beim Erhitzen mit Silberacetat abgespalten wird. Dagegen wird Chlorwasserstoff beim Behandeln des Chlorids mit ca. 90-procentiger Schwefelsäure oft schon bei gewöhnlicher Temperatur abgespalten, unter Rückbildung des ursprünglichen Ketons. Auch das 2-Chlortetrahydrocymol liefert bei der Einwirkung von Schwefelsäure Tetrahydrocarvon zurück. Wahrscheinlich geht der Bildung des Ketons die Bildung eines tertiären Alkohols



[1]) Diese Berichte 29, 546. Mit Bezug auf die soeben erschienene Abhandlung von G. Wagner und W. Brickner (diese Berichte 32, 2302) bemerke ich, dass von Jünger und Klages bei der Einwirkung von Brom auf Isobornylchlorid ein Bromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, erhalten wurde, dessen Constanten genau angegeben sind, und das zweifelsohne aus dem von Wagner isolirten Dibromcamphen, $C_{10}H_{16}Br_2$, durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstanden war, worauf auch die Angaben von Wallach (Ann. d. Chem. 230, 293) hinweisen. Den sonstigen Ausführungen dieser Forscher über die Natur des Borneol- und Isoborneol-Chlorides schliesse ich mich, da sie den zur Zeit ermittelten Thatsachen besser entsprechen, gerne an. A. K.

voraus, den man als die unbeständige Enolform des Ketons betrachten kann. Durch die Reaction ist man in der Lage, festzustellen, ob die erhaltenen Chloride auch wirklich den Ketonen entsprechen.

Lässt man auf 2-Chlortetrahydrocymol ein Mol.-Gew. Brom einwirken, so erhält man kein Additionsproduct, sondern statt dessen unter Bromwasserstoffabspaltung ein Bromsubstitutionsproduct. Es tritt auch hier wahrscheinlich die Bildung eines normalen Dibromids ein, das aber alsbald unter Abspaltung von Bromwasserstoff übergeht in:

Monobrom-2-Chlortetrahydrocymol, $C_{10}H_{16}BrCl$.

11.5 g 2-Chlortetrahydrocymol wurden in 25 g Petroläther gelöst und unter Eiskühlung 10 g Brom (entsprechend einem Molekül), in wenig Petroläther gelöst, allmählich hinzugefügt. Es trat zunächst Entfärbung, nach Zusatz der zweiten Hälfte Brom aber heftige Bromwasserstoffentwickelung ein. Nachdem dieselbe beendet war, wurde das Reactionsproduct in Eiswasser gegossen, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt und nach dem Abheben mit Glaubersalz getrocknet. Der Petroläther wurde im Vacuumexsiccator abgesaugt. Es bleibt ein schweres, etwas gefärbtes Oel zurück vom spec. Gewicht = 1.423 bei 18°.

$C_{10}H_{16}BrCl$. 0.1994 g Sbst.: 0.276 g AgCl + AgBr.

Daraus berechnet sich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{H.M - 143.5\beta.S}{188S - 80H}\ ^{1})$$

$$\alpha = 1$$

Spaltet man aus diesem Monobromid Bromwasserstoff ab, so gelangt man zu einem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Chlorid, dem

[1]) Kennt man das Molekulargewicht einer halogenirten Verbindung und führt in das Molekül derselben, sei es durch Addition oder Substitution, weitere Halogenatome ein, die von den bereits vorhandenen verschieden sind, so lässt sich die Zahl (α) der neu aufgenommenen Halogenatome aus der Menge des gefundenen Halogensilbers berechnen.

Addirt eine Substanz, die das Molekulargewicht M hat und β Atome Chlor enthält, α Atome Brom, so ist das Molekulargewicht des Additionsproductes

$$M + \alpha . 79.96.$$

$M + \alpha . 79.96$ Gewichtstheile (ein Grammmolekül) des letzteren liefern (bei der Carius'schen Halogenbestimmung)

$$\beta(35.45 + 107.93) + \alpha(79.96 + 107.93)$$

Gewichtstheile Halogensilber.

2-Chlordihydrocymol, $C_{10}H_{15}Cl$ (2-Chlorterpadiën).

Das Monobromid wurde mit dem doppelten Volumen Chinolin einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann zwei Dritttheile des Gemisches abdestillirt. Das Destillat wurde mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt, die das mitdestillirte Chinolin aufnimmt, während ein farbloses Oel ausgeschieden wird. Dasselbe destillirte unter gewöhnlichem Druck bei 210—212°.

Volumgewicht bei 18°	1.01.
Brechungsindex n_D	1.51202.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{15}Cl$ . .	50.187.
» gef.	50.50.

Bei weiterer Einwirkung von Brom erhält man das

Monobrom-2-Chlordihydrocymol, $C_{10}H_{14}BrCl$.

6 g 2-Chlordihydrocymol, in Petroläther gelöst, wurden mit 10.5 g Brom versetzt. Das entstandene Bromid wurde wie oben verarbeitet. Im Vacuum hinterblieb ein schweres braunes Oel vom spec. Gewicht 1.543 bei 18°.

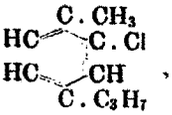
0.1821 g Sbst.: 0.2467 g AgCl + AgBr.

Daraus berechnet sich aus der oben angegebenen Formel:

$$\alpha = 1$$

Behandelt man dieses Bromid mit Chinolin, so erhält man

2-Chlorcymol,



das sich beim Eingiessen des Destillates in verdünnte Salzsäure als ein farbloses Oel abschied. Dasselbe siedete unter Atmosphärendruck bei 215—216°.

Man kann also aus einer derartigen Halogenbestimmung die Anzahl α der eingetretenen Atome Brom berechnen, indem man die Proportion

$$\frac{H}{S} = \frac{\gamma\,(35.45 + 107.9) + \alpha\,(79.96 + 107.93)}{M + \alpha\,.\,79.96}$$

(H = gefundene Menge Halogensilber, S = angewandte Substanzmenge) nach α auflöst: man erhält so

$$\alpha = \frac{H\,.\,M - 143.4\,.\,S\,.\,\gamma}{187.9\,.\,S - 79.96\,H}$$

Wird das Brom nicht addirt, sondern substituirt, so ändert sich der erhaltene Werth α nur wenig. Die für α erhaltenen Zahlen differiren erst in der zweiten Decimale.

Auch alle übrigen Constanten stimmen auf 2-Chlorcymol

Volumgewicht bei 18°	1.01.
Brechungsindex n_D	1.50782.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{13}Cl$ [≡] . .	49.792.
» gef.	50.01.

Die zur Charakterisirung dargestellten Derivate zeigten die richtigen Schmelzpunkte:

2-Chlorcymolsulfosäure:	Schmp. = 125°.
Chlorid:	Schmp. = 65°.
Amid:	Schmp. = 189—190°.

Die gefundenen Daten stimmen mit denjenigen des durch Chlorirung von Cymol erhaltenen 2-Chlorcymols vollkommen überein.

Der Schmelzpunkt der Sulfosäure wurde wiederholt bestimmt. Es ergab sich ein Durchschnittswerth von 125°.

Jünger und Klages [1]) haben den Schmelzpunkt zu 135—136° angegeben. Es wurde daher das damals für diese Versuche benutzte 2-Chlorcymol, das sich noch von diesen Untersuchungen her unter den Präparaten vorfand, sulfurirt.

Es ergab sich, dass hierbei ebenfalls eine Sulfosäure vom Schmp. 125° entsteht, und dass daher die Angabe auf einem Irrthum beruhte. Ebenso zeigten die aus dieser Säure erhaltenen Derivate die Schmelzpunkte:

das Chlorid	65°,
das Amid	190°,
das Anilid	178°.

Der Abbau wurde mit 20 g Tetrahydrocarvon durchgeführt und daraus nach Durchführung sämmtlicher Operationen 7 g 2-Chlorcymol erhalten.

II. Abbau des Carvons und Eucarvons.

Besonders leicht gestaltete sich die Ueberführung von Carvon in 2-Chlor- und 2-Brom-Cymol. Die Ausbeuten sind so vortrefflich, dass sich die Methode vortheilhaft zur Darstellung dieser halogenirten Cymole eignet, deren Gewinnung auf anderem Wege schwieriger ist. Auch von gewissem theoretischen Interesse ist dieser Vorgang, weil er wiederum zeigt, wie leicht die Herstellung einer dritten doppelten Bindung im Kern vor sich geht.

Dichlorid des Carvons.

In einem trocknen Kölbchen werden zu 29 g Phosphorpentachlorid 20 g frisch destillirtes Carvon gefügt und die Mischung durch Eintauchen in warmes Wasser gelinde erwärmt. Das Phos-

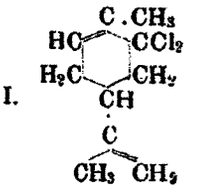
[1]) Diese Berichte 29, 315.

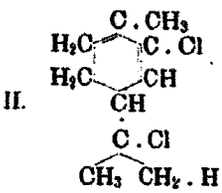
phorpentachlorid löst sich im Carvon langsam auf. Sollte die Reaction zu heftig werden, so kühlt man rasch das Kölbchen durch Eintauchen in kaltes Wasser ab. Ist das ganze Phosphorpentachlorid gelöst, so giesst man das Reactionsproduct in Eiswasser, äthert aus, wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure und dann mit Sodalösung, zum Schluss mit Wasser, trocknet mit Glaubersalz und saugt den Aether im Vacuumexsiccator ab. Es bleibt ein schweres, etwas gefärbtes Oel zurück vom spec. Gewicht 1.188 bei 18°.

0.2404 g Sbst.: 0.337 g AgCl.

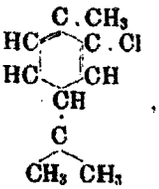
$C_{10}H_{14}Cl_2$. Ber. Cl 34.69. Gef. Cl 34.63.

Das Dichlorid besitzt wahrscheinlich nicht die normale Zusammensetzung (Formel I), da aus demselben durch Behandeln mit Schwefelsäure kein Carvon zurückgebildet wurde und auch mit Hydroxylamin kein Oxim erhalten werden konnte. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entsteht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff 2-Chlorcymol. Dem Verhalten des Dichlorides würde daher die Formel (II):





am besten Rechnung tragen. Dieses Product würde aus dem normalen primären Dichlorid durch Abspaltung von Salzsäure und Anlagerung der Elemente derselben an die Doppelbindung der Seitenkette entstehen. Spaltet man aus diesem Körper Salzsäure ab, so muss die Abspaltung in anderem Sinne erfolgen, wie die Anlagerung, und es wäre auch in diesem Falle die Bildung eines Trimethylenringes anzunehmen,



der alsdann durch Aufnahme und Abspaltung von Salzsäure unter Herstellung der dritten doppelten Bindung im Kerne zerfällt, oder mit anderen Worten 2-Chlorcymol liefert.

Ueberführung des Dichlorids in 2-Chlorcymol.

10 g des Dichlorids wurden mit 20 g Chinolin destillirt. Die Ausbeute betrug 6 g Chlorcymol.

10 g des Dichlorids gaben beim Erhitzen mit Wasser und etwas Schwefelsäure im Rohr auf 140° ungefähr dieselbe Menge.

Durch methylalkoholisches Kali in der Kälte erfolgt nur in geringem Umfang die Abspaltung von Salzsäure, vollständig wird sie dagegen in der Hitze.

Das 2-Chlorcymol entsteht direct aus Carvon, wenn man unter folgenden Bedingungen arbeitet. Ueberschichtet man nämlich den Chlorphosphor mit Petroläther und beeinflusst die Auflösung desselben im eingetragenen Carvon durch Kühlung nicht, so erwärmt sich das Gemisch von selbst und es tritt bald eine heftige Chlorwasserstoffentwickelung ein. Man erwärmt schliesslich die Lösung auf dem Wasserbade, bis die Entwickelung aufgehört hat und verarbeitet dann das Reactionsproduct. Nach Abdunsten des Petroläthers erhält man ein Oel, das unter gewöhnlichem Druck von 215—217° siedet. Sein spec. Gewicht beträgt bei 20° 1.01.

0.1574 g Sbst.: 0.4099 g CO_2, 0.1109 g H_2O.

$C_{10}H_{13}Cl$. Ber. C 71.21, H 7.71.
Gef. » 71.02, » 7.88.

0.1024 g Sbst.: 0.0861 g AgCl.

Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 20.801.

Die Constanten, sowie die Analyse stimmen auf 2-Chlorcymol. Zur Charakterisirung wurden dargestellt die Sulfosäure und das Amid.

2-Bromcymol

entsteht analog beim Behandeln von Carvon mit Phosphorpentabromid.

30 g Carvon wurden in Petroläther gelöst und allmählich 100 g Bromphosphor in die Lösung eingetragen. Es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product verarbeitet. Nach Abdunsten des Petroläthers blieb ein Oel zurück, das mit Chinolin behandelt wurde und nach der Destillation im Vacuum unter gewöhnlichem Druck bei 233° siedete.

$C_{10}H_{13}Br$. 0.118 g Sbst.: 0.1045 g AgBr.

Ber. Br 37.55. Gef. Br 37.63.

2-Bromcymolsulfosäure wurde durch Erwärmen des Products mit rauchender Schwefelsäure auf 60° erhalten: das Amid zeigte einen Schmelzpunkt von 188—189°.

$C_{10}H_{13}Br.SO_2.NH_2$. 0.124 g Sbst.: 5.5 ccm N.

Ber. N 4.79. Gef. N 4.93.

Dieses aus Carvon erhaltene 2-Bromcymol zeigte denselben Siedepunkt und lieferte dieselben Derivate, wie das aus Cymol durch directe Bromirung in der Kälte dargestellte. Das Amid der Sulfo-

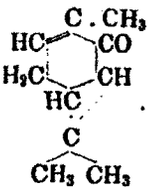
säure ist identisch mit dem Amid der 2-Bromcymol-5-sulfosäure [1]), die durch Sulfurirung von Bromcymol gewonnen wurde.

In anderer Weise verläuft die Einwirkung von Jodphosphor auf Carvon. Als 30 g Carvon mit 85 g Phosphortrijodid behandelt wurden, wurde ein dickes Oel erhalten, das mit methylalkoholischem Kali und auch beim Destilliren mit Chinolin ein jodfreies Product lieferte. Jodcymol konnte unter den angegebenen Bedingungen nicht erhalten werden.

Eucarvon.

Die Annahme der Bildung eines Trimethylenringes beim Uebergange von Carvon in Chlorcymol liess sich in gewisser Hinsicht experimentell bestätigen durch die Untersuchung des Eucarvons. Es zeigte sich, dass in diesem Keton der Trimethylenring mit grösster Leichtigkeit aufgespalten wird.

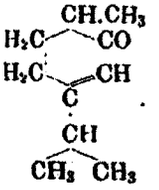
Das Eucarvon [2]) wurde nach der Vorschrift von Baeyer dargestellt und durch Destillation im Vacuum rein erhalten. Es besitzt nach den Untersuchungen Baeyer's [3]) die Constitution



Lässt man auf Eucarvon in Petroläther lösung Phosphorpentachlorid einwirken — genau wie dies beim Carvon beschrieben ist —, so erhält man 2-Chlorcymol in gleich guter Ausbeute. Die physikalischen Constanten sowie die der Derivate zeigten die richtigen Werthe.

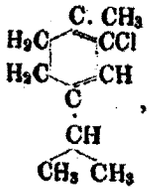
III. Abbau des Carvenons und Dihydrocarvons.

Die Frage nach der Constitution des Carvenons ist in der letzten Zeit von Tiemann und Semmler [4]) gelöst worden und ergab für das Carvenon in eindeutiger Weise die Formel:



[1]) Gazz. chim. 11, 126; diese Berichte 19, 1732; diese Berichte 19, 2163.
[2]) Diese Berichte 27, 812. [3]) Diese Berichte 29, 3.
[4]) Diese Berichte 31, 2895.

Das aus Carvenon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehende Dichlorid wurde nicht erhalten, sondern es bildete sich unter den gewählten Versuchsbedingungen direct das Monochlorid, dem auf Grundlage der Tiemann'schen Formel die Constitution eines 2-Chlor-$\Delta^{1.3}$-Terpadiens,



zukommt.

Lässt man 28 g Chlorphosphor auf 15 g Carvenon einwirken, so erhält man, nach Verarbeitung des Productes ein farbloses Oel, das unter 16 mm Druck bei 105°, unter gewöhnlichem Druck bei 207—208° siedet.

Volumgewicht bei 20°	1.023.
Brechungsindex n_D	1.51620.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{15}Cl$ . .	50.187.
» gef.	50.403.

$C_{10}H_{15}Cl$. 0.1538 g Sbst.: 0.1373 g AgCl.

Ber. Cl 21.68. Gef. Cl 22.03.

Das Chlorid wurde durch Behandeln mit Schwefelsäure in Carvenon zurückverwandelt. 5 g desselben wurden mit der drei- bis vier-fachen Menge 90-procentiger Schwefelsäure versetzt und die Mischung auf 60—70° erwärmt. Es trat heftige Salzsäureabspaltung ein, die nach eintägigem Stehen des Gemisches noch nicht beendet war. Als nach ungefähr 48 Stunden keine Chlorwasserstoffabspaltung mehr zu beobachten war, wurde mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel erwies sich als Carvenon (Ausbeute 2 g). Die physikalischen Constanten zeigten die richtigen Werthe. Zur Charakterisirung wurde das Semicarbazon dargestellt. Es wurde hierbei ein leicht lösliches Semicarbazon vom Schmelzpunkt 153° und ein schwerlösliches α-Semicarbazon vom Schmelzpunkt 202° erhalten. Die Schmelzpunkte stimmten mit den von Wallach [1]) für Carvenon angegebenen überein. Mit Bisulfit verband sich das Keton nicht.

Monobrom-2-Chlorterpadiën, $C_{10}H_{14}ClBr$,

entsteht durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf ein Molekül 2-Chlorterpadiën unter Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff.

[1]) Diese Berichte 28, 1960.

5 g des Chlorids wurden in Petroläther gelöst und unter Kühlung mit 4.7 g Brom versetzt. Dasselbe wurde entfärbt, und bald trat auch Bromwasserstoffentwickelung ein. Der Petroläther wurde im Vacuum abgesaugt und das zurückbleibende Oel analysirt.

0.1898 g Sbst.: 0.1898 g AgCl + AgBr.

Daraus berechnet sich $\alpha = 1$.

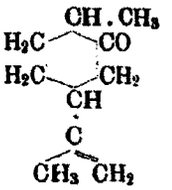
Beim Destilliren mit Chinolin lieferte das Bromderivat ohne Weiteres 2-Chlorcymol, dessen Derivate die richtigen Schmelzpunkte zeigten.

Die Ausbeute betrug aus 10 g Carvenon 5 g 2-Chlorcymol.

Marsh und Hartridge [1]) berichten, dass sie aus einer früher von ihnen »Oxycamphen oder Camphenol« genannten Substanz $C_{10}H_{16}O$ beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid 2-Chlorcymol erhalten haben. Sie folgern daraus die Zugehörigkeit dieser Verbindung zur Reihe des Carvons und nennen sie neuerdings »Carvenol«. Da bereits ein »Carvenon« und ein »Carveol« in der Literatur vorkommen, so scheint dieser Name wenig glücklich gewählt, um so mehr, als das von ihnen erhaltene Product mit einem der letztgenannten identisch zu sein scheint.

Gleichzeitig bestätigen diese Forscher den Schmelzpunkt der von Jünger und Klages [2]) dargestellten Sulfosäure, der, wie oben dargethan, damals irrthümlicher Weise zu 135° angegeben wurde. Es ist möglich, dass unter den von ihnen angewandten Bedingungen eine Sulfosäure vom Schmp. 135° erhalten werden kann.

Das Dihydrocarvon, dem man jetzt allgemein die Formel



ertheilt, besitzt die Doppelbindung in der Seitenkette (8.9). Es wurde ebenfalls der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen, um zu verfolgen, ob die doppelte Bindung der Seitenkette im Stande ist, in den Kern überzugehen. In diesem Falle würde sich durch Abbau 2-Chlorcymol bilden, im anderen Falle ein Benzolderivat mit ungesättigter Seitenkette.

Es hat sich indessen gezeigt, dass Dihydrocarvon ebenso wie das Carvenon leicht in 2-Chlorcymol übergeht. Die Wanderung der doppelten Bindung in den Benzolkern scheint nicht über die Stellung (4.8) zu erfolgen, vielmehr hat es den Anschein, als ob der Bildung

[1]) Chem. Soc. 71, 285; 73, 852. [2]) Diese Berichte 29, 314.

des 2-Chlorcymols die Existenz eines Körpers vorausgeht, der den Trimethylenring enthält und der vielleicht als ein Derivat des Carons anzusehen ist. Dieser Körper würde durch Aufspaltung des Trimethylenringes in das Chlorid des Carvenons übergehen, das dann durch Dehydrirung 2-Chlorcymol liefert. Diese Auffassung deckt sich mit der von Tiemann [1]) gegebenen Erklärung der Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon.

In der That zeigen die für das Chlorid des Carvenons gefundenen Daten und diejenigen für das Chlorid des Dihydrocarvons ermittelten eine derartige Uebereinstimmung, dass man geneigt ist, die beiden Chloride für identisch zu halten.

Auch liefert das Dihydrocarvonchlorid beim Behandeln mit Schwefelsäure nicht Dihydrocarvon, sondern Carvenon, eine Thatsache, die für diese Ansicht zu sprechen schien. Da aber Dihydrocarvon mit concentrirter Schwefelsäure in Carvenon [2]) übergeht, so kann dieser Befund nicht zu Gunsten der einen oder der anderen Auffassung angeführt werden, da das zunächst gebildete Dihydrocarvon unter diesen Versuchsbedingungen umgelagert werden kann.

Chlorid des Dihydrocarvons.

15 g Dihydrocarvon wurden zu 28 g Phosphorpentachlorid in Petroläther gefügt und die Reaction auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Chlorid siedete unter 16 mm Druck bei 105—106°, unter gewöhnlichem Druck bei 208°.

Volumgewicht bei 18°	1.025.
Brechungsindex n_D	1.51622.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{15}Cl$ . .	50.187.
» gef.	50.33.

0.1488 g Sbst.: 0.1317 g AgCl.

$C_{10}H_{15}Cl$. Ber. Cl 21.68. Gef. Cl 21.97.

Es ist nach den obigen Darlegungen wahrscheinlich, dass dieses Chlorid ebenfalls ein $\Delta^{1.3}$-2-Chlorterpadiën ist.

		Sdp.	
(Chlorid aus Carvenon),	$C_{10}H_{15}Cl$;	208°;	105° 16 mm;
(Chlorid aus Dihydrocarvon),	$C_{10}H_{15}Cl$;	207—208°;	105—106° 16 mm;

n_D	Spec. Gew.	M.-R. Ber.	Gef.
1.51620;	1.023 $^{20°}$;	50.187;	50.403.
1.51622;	1.025 $^{18°}$;	50.187;	50.33.

IV. Dihydroeucarvon.

Das Dihydroeucarvon liess sich bisher nicht in 2-Chlorcymol überführen, obwohl A. v. Baeyer nachgewiesen hat, dass der dem

[1]) Diese Berichte 31, 2895. [2]) Diese Berichte 27, 1917.

Keton zu Grunde liegende Heptan-Ring[1]) bei energischen Eingriffen in den Hexan-Ring übergehen kann.

Da die Untersuchung vorläufig nicht fortgeführt werden kann, so sei hier kurz das mitgetheilt, was bisher ermittelt wurde.

Dihydroeucarveol

wurde durch Reduction von Eucarvon mit Natrium und Alkohol erhalten. Es siedete unter 16 mm Druck bei 114° und unter gewöhnlichem Druck bei 210—211° (corrigirt bei 216°).

Volumgewicht bei 20°	0.929.
Brechungsindex n_D	1.47586.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{18}O$ . . .	47.15.
» gef.	46.89.

Dihydroeucarveolacetat

wurde durch Erhitzen des Alkohols mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid erhalten. Das Product wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, getrocknet und nach Verdampfen des Aethers destillirt. Das Acetat siedet bei 223—224° (corr.).

Volumgewicht bei 20°	0.951.
Brechungsindex n_D	1.46315.
Mol.-Refr. ber. für $C_{12}H_{20}O_2$ . .	56.547.
» gef.	56.43.

Es wurde versucht, durch Abspaltung von Essigsäure einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, und zu diesem Zwecke das Acetat in die fünffache Menge siedenden Chinolins eingetröpfelt. Es blieb hierbei fast unverändert. Sdp. 221—223° des wieder gewonnenen Productes.

Erwähnt sei, dass das isomere Dihydrocarveolacetat, das in derselben Weise aus Dihydrocarveol entsteht und von 231—232° siedet, durch Chinolin ebenfalls nicht zersetzt wird. Es ist ein farbloses Oel von angenehm esterartigem Geruch. Spec. Gewicht = 0.947 18°.

Dihydroeucarveolchlorid.

Auf 10 g Dihydroeucarveol lässt man unter den Bedingungen, wie sie oben angeführt sind, 18—20 g Phosphorpentachlorid einwirken und verarbeitet das Reactionsproduct wie früher angegeben. Die Ausbeute beträgt 4 g. Das Chlorid siedet unter 20 mm Druck bei 85°, die von Baeyer beschriebene, höher siedende Fraction[2]) (Sdp. 130° bei 29 mm) wurde nicht erhalten.

Volumgewicht bei 18°	0.935.
Brechungsindex n_D	1.46179.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{17}Cl$ . .	50.582.
» gef.	50.70.

[1]) Diese Berichte 31, 2076. [2]) Diese Berichte 31, 2075.

Für den Abbau zum 2-Chlorcymol eignet sich das Chlorid nicht, da es in das von Baeyer[1]) aufgefundene Euterpen (Sdp. 161—165°) übergeht.

Dihydroeucarvon[2]).

Es siedet unter 16 mm Druck bei 86—87°, unter gewöhnlichem Druck bei 200—201°, corrigirt 202—203°.

Volumgewicht bei 20°	0.927.
Brechungsindex n_D	1.46978.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{16}O$ . .	45.820.
» gef.	45.696.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Dihydroeucarvon

verläuft unter Bildung eines Chlorides $C_{10}H_{15}Cl$, in welchem wahrscheinlich der Cycloheptanring noch erhalten ist, da es mit Brom und Chinolin bisher nicht in Chlorcymol übergeführt werden konnte.

Es wird erhalten durch Einwirkung von 10 g Chlorphosphor auf 10 g Dihydroeucarvon als ein farbloses Oel vom Sdp. 92—93° bei 18 mm Druck.

Volumgewicht bei 18°	1.02.
Brechungsindex n_D	1.51250.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{15}Cl$ . .	50.187.
» gef.	50.21.

Dieses Oel wurde mit einem Ueberschuss von Brom in Petroläther behandelt und entfärbte zunächst dasselbe, worauf lebhafte Substitution eintrat. Das Bromid wurde nach dem Abdunsten des Petroläthers im Vacuum mit der doppelten Menge Chinolin destillirt. Es wurden dabei zwei Fractionen erhalten. Die erste erwies sich als chlorfrei, die zweite Fraction gab Werthe, die auf die Formel $C_{10}H_{13}Cl$ stimmten:

0.1872 g Sbst.: 0.1592 g AgCl.

$C_{10}H_{13}Cl$. Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 21.06.

Das Chlorid verhält sich gegenüber Brom in der Kälte indifferent; trotzdem ist es kein 2-Chlorcymol, da es durch Permanganat in der Kälte oxydirt wird und mit Schwefelsäure keine Sulfosäure liefert.

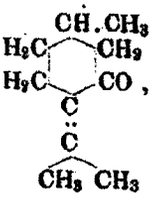
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte 31, 2076. [2]) Diese Berichte 27, 1922.

400. August Klages: Ueber das Pulegon und das Methylhexanon.

(Eing. am 10. Juli; mitgeth. in der Sitzung am 24. Juli von Hrn. W. Marckwald.)

Die bei dem Abbau von Carvon und Dihydrocarvon zum 2-Chlorcymol gemachten Erfahrungen haben mich bestimmt, das Pulegon:



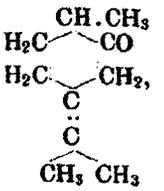
welches die doppelte Bindung in der Stellung 4.8 enthält, auf seine Ueberführbarkeit in Chlorcymol zu prüfen.

Es hat sich dabei ergeben, dass dieses Keton weder in Chlorcymol noch in Thymol überführbar ist, sondern als Abbauproducte 3-Chlortoluol und *m*-Kresol liefert.

Es tritt demnach die Wandung der 4.8-Bindung in den Kern nicht ein, sondern es erfolgt mit Leichtigkeit eine Spaltung an dieser Stelle unter Bildung von Methylcyclohexanon, das, wie weiter unten dargethan wird, unter den Versuchsbedingungen in die entsprechenden Derivate des Toluols übergeht.

Leider gestattet das Verhalten des Pulegons, streng genommen, nicht ohne Weiteres einen Rückschluss auf das Verhalten der Verbindungen der Carvonreihe, da in dieser die Stellung der Ketogruppe zum Methyl eine andere ist.

Es ist aber bisher ein Keton dieser Reihe,



das die 4.8-Bindung enthielte, nicht bekannt geworden.

Einwirkung von Brom auf Pulegon.

10 g Pulegon wurden in 20 g Eisessig gelöst und mit 12 g Brom unter Eiskühlung versetzt. Es trat Addition des Broms ein. Dann wurde das Bromid langsam erwärmt; bei 30° begann lebhafte Bromwasserstoffentwickelung, die bei 100° zu Ende geführt wurde.

Das Reactionsproduct liess sich in zwei Fractionen zerlegen:

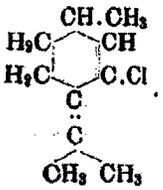
I. Siedep. 160—180°. II. Siedep. 210—260°.

Fraction I zeigte den Geruch des Methylcyclohexanons und lieferte mit Bisulfit leicht die Doppelverbindung.

Fraction II bestand aus Pulegon und einem alkalilöslichen Theil, aus dem *m*-Kresol abgeschieden werden konnte.

Der Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Tribrom-Kresols lag bei 81—82°.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pulegon führt zur Bildung eines Chlorides $C_{10}H_{15}Cl$, dem die Constitution eines $\Delta^{3,(4,8)}$-3-Chlor-Terpadiëns zukommt:



Dieser Körper besitzt deshalb ein Interesse, weil er als das Chlorderivat eines mit Terpinolen isomeren Kohlenwasserstoffes angesehen werden muss.

20 g Pulegon wurden zu 30 g Phosphorpentachlorid, das mit trocknem Petroläther bedeckt war, eingetragen. Unter Erwärmung trat lebhafte Chlorwasserstoffentwickelung ein. Nachdem dieselbe beendigt war, wurde das Reactionsproduct auf Eisstücke gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung geschüttelt und mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb ein farbloses Oel, das unter 25 mm Druck bei 101° siedete.

Volumgewicht bei 19°	0.983.
Brechungsindex n_D	1.49928
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{15}Cl$ . .	50.187.
» gef.	50.21.

Beim Behandeln dieses Chlorides mit Brom im Ueberschuss wurden bis zur Entfärbung nur zwei Atome Brom verbraucht und zwei weitere unter lebhafter Substitution aufgenommen, sodass das resultirende Tetrabromid nicht als normales Additionsproduct an die beiden Aethylenbindungen angesehen werden kann. Es ist ein dunkelgefärbtes Oel, dessen Analyse ergab:

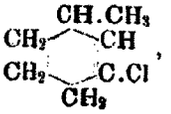
$C_{10}H_{11}Br_4Cl$. 0.1678 g Sbst.: 0.3076 g AgCl + AgBr.

Daraus berechnet sich $\alpha = 4.07$; das Chlorid hatte vier Atome Brom aufgenommen[1]).

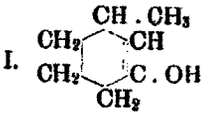
[1]) Vergl. diese Berichte 32, 2553.

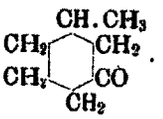
Beim Behandeln des Tetrabromides mit Chinolin wurden Producte erhalten, die zwar den Siedepunkt des Chlorcymols 212—216° zeigten, sich aber nicht als solches erwiesen, da sie beim Behandeln mit Schwefelsäure keine Sulfosäure lieferten.

Kocht man das Pulegonchlorid mit Ameisensäure, so wird es an der 4.8-Bindung gespalten und geht in Methylcyclohexanon über. Ob zunächst Pulegon gebildet wird und dann die Bildung von Methylcyclohexanon erfolgt, oder ob erst die 4.8-Bindung gesprengt wird und Bildung von Tetrahydrochlortoluol:



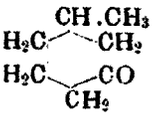
eintritt, konnte nicht entschieden werden. Jedenfalls wirkt die Ameisensäure auf das Chlorid verseifend ein, wie dies für die Schwefelsäure[1]) schon nachgewiesen wurde: statt des Alkohols (I) entsteht das Keton (II):

I. 

II. 

10 g des Chlorides wurden mit 30 g Ameisensäure (spec. Gewicht = 1.2) unter Rückfluss gekocht. Aus dem Kühlrohr entwichen Dämpfe, die sich als Salzsäure erwiesen. Nach zehnstündigem Kochen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, neutralisirt und ausgeäthert. Es resultirte ein Oel, das eine Fraction vom Sdp. 160—180° lieferte und eine zweite Fraction vom Sdp. 210—230°. Die erste Fraction wurde als Methylcyclohexanon erkannt und in Form der charakteristischen Bisulfitverbindung isolirt. Die zweite Fraction erwies sich als chlorhaltig und enthielt unverändertes Pulegonchlorid. Um letzteres nachzuweisen, wurde das Oel nach der von Beckmann und Pleissner angegebenen Methode[2]) in das Oxim vom Schmp. 157° übergeführt.

Wallach hat das Pulegon durch Kochen mit Ameisensäure in Aceton und Methylcyclohexanon[3]) gespalten. Für das Methylcyclohexanon gab er die Formel:



[1]) Vergl. diese Berichte 32. Abhandlung No. 399.

[2]) Ann. d. Chem. 262. 6.

[3]) Ann. d. Chem. 289, 345.

und sagt[1]), »dass dieser Befund, wenn er sich mit Schärfe experimentell bestätigen lasse, einen Rückschluss auf die Stellung der Sauerstoffatome zur Ketogruppe in Menthon und Pulegon gestatte«.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurde der Abbau des Methylcyclohexanons in Angriff genommen, und es gelang, diesen Nachweis durch Umwandlung des Ketons in *m*-Kresol und *m*-Chlortoluol zu führen.

Darstellung von Methylcyclohexanon.

Die von Wallach[2]) gegebene Darstellungsmethode wurde in folgender Weise abgeändert:

100 g Pulegon wurden mit 100 g wasserfreier Ameisensäure zehn Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluss gekocht. Zur Gewinnung des gebildeten Methylcyclohexanons wurde nun nicht die Mischung neutralisirt, sondern zunächst das entstandene Aceton, dann die Ameisensäure mittels Glasperlenaufsatzes abdestillirt, worauf das Methylhexanon bei 165—169° überging. Der Rückstand wurde nun von Neuem mit der zurückgewonnenen Ameisensäure zusammengebracht und wieder zehn Stunden erhitzt, und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis erhebliche Mengen Hexanon nicht mehr entstanden waren.

Die beim jedesmaligen Erhitzen vor sich gehende Reaction ist so zu erklären, dass die Abspaltung von Aceton durch die Ameisensäure eine gewisse Grenze erreicht, einen Gleichgewichtszustand, der wahrscheinlich dadurch bedingt ist, dass sich umgekehrt Methylcyclohexanon wieder mit freiwerdendem Aceton vereinigt, eine Reaction, die, wie Wallach gezeigt hat, thatsächlich unter dem Einfluss der Ameisensäure stattfinden kann. Destillirt man nun die einmal gebildeten Mengen Aceton und Hexanon ab, so geht die Reaction von Neuem bis zu jenem Punkte des Gleichgewichtszustandes vor sich. — So wurden aus 100 g Pulegon ca. 60 g Methylcyclohexanon gewonnen.

Diese Methode hatte den Vortheil, dass man die Ameisensäure, die nach der Methode von Wallach durch Neutralisation entfernt wird, fortdauernd zu neuer Spaltung benutzen kann.

Abbau des Methylcyclohexanons.

15 g desselben wurden in Chloroform gelöst und mit 42 g Brom, in Chloroform gelöst, unter Kühlung versetzt. Es trat heftige Bromwasserstoffentwickelung ein; die Reaction wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das Chloroform gleichzeitig verdampft und das erhaltene Product mit Chinolin einige Minuten hindurch erhitzt. Zwei Dritttheile des Gemenges wurden nun abdestillirt und das Destillat in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei das mitdestillirte Chinolin in Lösung ging, während ein farbloses Oel ausgeschieden

[1]) Ann. d. Chem. 289, 345. [2]) Ann. d. Chem. 289, 337.

wurde. Dieses wurde in Alkali gelöst, die alkalische Lösung ausgeäthert und aus der angesäuerten Lösung das gebildete Phenol mit Wasserdampf abdestillirt. Dasselbe erwies sich als Metakresol. Es siedete unter gewöhnlichem Druck bei 195—200°. Zur Charakterisirung wurden dargestellt:

Tribrom-*m*-kresol.

1 g des Products lieferte, mit überschüssigem Brom versetzt, auf Zusatz von Wasser einen festen Körper, der aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 80—82° krystallisirte.

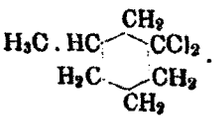
Durch Einwirkung von Brom und Bromaluminium entstand ein aus Alkohol, Benzol und Ligroin in gelben Nadeln krystallisirender Körper, der von 180—190° schmolz. Beim Liegen an der Luft verlor er Brom und lieferte Tribromkresol; er erwies sich als Tribromkresolbrom.

Nitroso-*m*-kresol

wurde nach der schon beim Carvacrol [1]) angewandten Methode gewonnen. 2 g des Productes wurden in 10 g mit Salzsäure in der Kälte gesättigtem Alkohol gelöst und eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit in Wasser unter Eiskühlung tropfenweise eingetragen. Es entstand ein dicker Brei von Nitrosometakresol, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. 165° bildete.

Hexahydrodichlortoluol.

Lässt man auf 10 g Methylcyclohexanon in Petroläther 15 g Phosphorpentachlorid einwirken, so erhält man, wenn durch fortdauernde Kühlung eine zu heftige Reaction verhindert wird, nach Absaugen des Petroläthers im Vacuum ein schweres Oel von der Constitution:



Bei vorsichtiger Behandlung mit Eiswasser lässt sich das Dichlorid isoliren und einige Zeit im Vacuum unzersetzt aufbewahren. Die sofort angestellte Chlorbestimmung ergab:

$C_7H_{12}Cl_2$. 0.1250 g Sbst.: 0.2110 g AgCl.

Ber. Cl 42.51. Gef. Cl 42.36.

Lässt man obige Reaction ohne Kühlung vor sich gehen, so tritt bald unter Erwärmung Chlorwasserstoffabspaltung ein und es bildet sich

Tetrahydromonochlortoluol.

Man führt die Reaction auf dem Wasserbade zu Ende, giebt hierauf das Gemisch zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in Eis-

[1]) Diese Berichte 32, 1516.

wasser, nimmt mit Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung zuerst einige Male mit verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung und zum Schluss mit Wasser gut durch und trennt sie von letzterem. Nach dem Trocknen mit Glaubersalz und Abdampfen des Aethers erhält man ein Oel, das unter 29 mm Druck bei 76—79° unzersetzt destillirt. Beim Sieden unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich das Chlorid zwischen 160 und 170°.

$C_7H_{11}Cl$. 0.1544 g Sbst.: 0.1693 g AgCl.

Ber. Cl 27.20. Gef. Cl 27.17.

Volumgewicht bei 18°	1.021.
Brechungsindex n_D	1.48891.
Mol.-Refr. ber. für $C_7H_{11}Cl$.	36.773.
» gef.	36.85.

m-Chlortoluol.

8 g des Chlorids wurden in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einem Ueberschuss von Brom in demselben Lösungsmittel unter Eiskühlung versetzt. Ein Theil des Broms wurde unter Entfärbung aufgenommen. Der Schwefelkohlenstoff wurde nun auf dem Wasserbade verdampft und das zurückbleibende Oel mit Chinolin bis auf ein Drittel der Mischung abdestillirt, das Destillat in verdünnte Salzsäure gegossen und das hierbei ausgeschiedene Oel isolirt.

Dieses Oel, das zum Theil aus *m*-Chlortoluol und unverändertem Tetrahydrokörper bestand, wurde zur Entfernung des letzteren mit kalter concentrirter Schwefelsäure behandelt, die das Tetrahydromonochlortoluol in Salzsäure und Methylhexanon spaltet und dieses auflöst, während sie das *m*-Chlortoluol in der Kälte nicht angreift. Das nunmehr abgeschiedene Oel wurde abgehoben und zur Charakterisirung in die Sulfosäure übergeführt durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (6 pCt. Anhydrid) auf 70°. Aus dem Baryumsalz der Sulfosäure wurde das Chlorid dargestellt. Dasselbe schmolz bei 52°, während Wynne[1]) 53°, Klages und Knoevenagel[2]) 49—50° angeben.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

[1]) Ann. Chem. Soc. 61, 1075. [2]) Diese Berichte 27, 3023.

401. Wilh. Palmaer: Einfacher Schutz für eingeschmolzene Platindrähte.

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

Bei elektrochemischen und anderen Apparaten braucht man sehr häufig einen in der Glaswand mit Hülfe von Schmelzglas befestigten Platindraht, an dessen freiem Ende man einen Leitungsdraht, eventuell mit Hülfe einer Klemme anschliesst. Diese Anordnung ist, wie bekannt, wenig dauerhaft, indem erstens das Schmelzglas beim Biegen des Drahtes zersplittert werden kann und zweitens der Draht selbst sehr leicht abgebrochen wird, wonach ein Aufbessern des Apparates schwer oder unmöglich ist. Um diesen lästigen Uebelstand zu vermeiden, kann man den herausragenden Platindraht umbiegen und auch das freie Ende im Glas festschmelzen, wobei man eine unbewegliche Oese bekommt, die nicht so leicht zerbrochen wird; hierbei kann man aber den Leitungsdraht nur lose anlegen und muss von dem durch eine Klemme gewährten sicheren Contact absehen.

Auch andere Methoden sind vorgeschlagen worden, um die eingeschmolzenen Platindrähte zu schützen; so empfehlen, um nur einige allgemein bekannte Autoren zu citiren, Kohlrausch und Holborn (Leitvermögen der Elektrolyte, S. 14 und 17), die herausragenden Drähte durch Umhüllen mit Wachs-Colophonium-Kitt oder durch Eintauchen der Drähte in besondere Quecksilbernäpfe zu schonen. Lüpke (Grundzüge der Elektrochemie, 3. Auflage, S. 175) will auf den herausragenden Theil des Drahtes einen Kork schieben, der danach festgekittet wird.

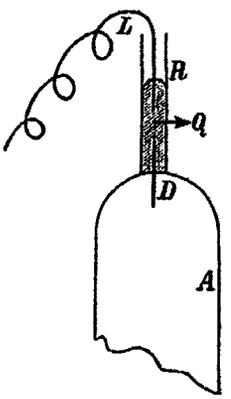


Fig. 1.

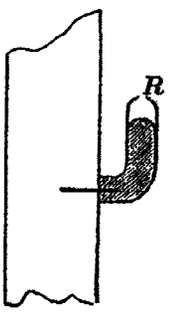


Fig. 2.



Fig. 3.

Seit einiger Zeit habe ich mich für den genannten Zweck einer Anordnung bedient, die einfach und bequem erscheint und deshalb mit einigen Worten beschrieben werden mag. Fig. 1 verdeutlicht die

Einrichtung. Der Platindraht *D* ist im Gefäss *A* eingeschmolzen; der herausragende Theil von *D* wird von einem angeschmolzenen Glasrohre *R* umgeben, in das Quecksilber *Q* gegossen wird. Der Leitungsdraht *L* taucht in *Q* hinein. Man schützt so den Draht und das Schmelzglas vor dem Abbrechen, hat einen völlig zuverlässigen Contact und erspart die Klemme. Man kann diese Anordnung auch sehr gut benutzen, wenn es sich darum handelt, einen horizontal oder nach unten herausragenden Draht zu schützen; man braucht dafür nur, wie die Fig. 2 und 3 zeigen, das Rohr *R* in passender Weise umzubiegen. Das Füllen des Rohres *R* mit Quecksilber gelingt auch in dem durch Fig. 3 verdeutlichten Fall sehr leicht, wenn man nach Auffüllen von etwas Quecksilber mit Hülfe eines weichen Metalldrahtes oder eines Federchens die Luft aus *R* hinauspumpt. Um das Herausfallen des Quecksilbers bei etwas unvorsichtigem Manipuliren zu verhüten, kann man die Mündung des Rohres *R* verjüngen (in Fig. 2 angedeutet).

Diese Anordnung ist bei sehr verschiedenen Apparaten verwendet worden, z. B. Elektrolysirgefäss nach Lüpke (a. a. O. S. 11), Normalelementen, Ostwald'schen Capillarelektrometern u. s. w. Letzteres Beispiel zeigt, dass die Vorrichtung auch an ganz kleinen Apparaten angebracht werden kann.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, September 1899.

---

402. E. Vongerichten: Notiz über das Pyridin-α-dinitrophenylchlorid.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In wässriger oder alkoholischer Lösung von Pyridin lässt sich noch ein Pyridingehalt von $^1/_{10}$ pCt. mittels α-Dinitrochlorbenzol mit Sicherheit nachweisen. Man verfährt wie folgt: α-Dinitrochlorbenzol wird in alkoholischer Lösung mit der zu prüfenden Pyridinlösung versetzt. Nach gelindem Erwärmen und tüchtigem Durchschütteln kühlt man ab und fügt Natronlauge hinzu. Gegenwart von Pyridin giebt rothviolette Färbung. Die Reaction beruht auf der leichten Additionsfähigkeit von α-Dinitrochlorbenzol an Pyridin.

Bei Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf tertiäre Basen, wie Trimethylamin und Dimethylanilin, wird, wie H. Leymann[1]) gezeigt hat, unter Abspaltung von Methyl Dinitrodimethylanilin resp. Dinitromethyldiphenylamin erhalten. Löst man aber α-Dinitrochlorbenzol in überschüssigem Pyridin, so scheidet sich allmählich ein Additions-

[1]) Diese Berichte 15, 1233.

product als weisse Krystallmasse ab. Nach 12-stündigem Stehen wird das Pyridin abgesaugt und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisirt. Lange, flache Prismen, aus Eisessig concentrisch gruppirte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Silbernitrat giebt weisse Fällung, Platinchlorid und Goldchlorid gelbe, unlösliche Niederschläge.

0.174 g Sbst.: 0.088 g ClAg.

$C_{11}H_8N_3O_4Cl$. Ber. Cl 12.61. Gef. Cl 12.51.

Platindoppelsalz, bei 100° getrocknet:

0.065 g Sbst.: 0.0145 g Pt.

$(C_{11}H_8N_3O_4Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.66. Gef. 22.33.

Golddoppelsalz verliert bei 100° kein Wasser:

0.311 g Sbst.: 0.105 g Au.

$C_{11}H_8N_3O_4Cl.AuCl_3$. Ber. Au 33.71. Gef. Au 33.76.

Die wässrige Chloridlösung giebt nach Zusatz frisch gefällten Silberoxyds keine alkalische Reaction, dagegen scheidet sich ein rother krystallinischer Niederschlag ab, der sich mit rothvioletter Farbe in Natronlauge löst. Natriumcarbonat erzeugt in der Lösung des Chlorids eine braune, dicke Fällung, die sich allmählich in einen scharlachrothen, schweren, krystallinischen Niederschlag verwandelt, der ebenfalls in Natronlauge mit intensiv rothvioletter Farbe löslich ist. Dieselbe Färbung erzeugt Natronlauge in den Lösungen des Chlorids direct. Nach den Ergebnissen der Analyse liegt in dem rothen krystallinischen Körper das Anhydrid der dem Chlorid entsprechenden Ammoniumbase vor.

0.090 g Sbst.: 0.03 g H_2O, 0.173 g CO_2.

0.0745 g Sbst.: 0.0245 g H_2O, 0.140 g CO_2.

0.0685 g Sbst.: 0.025 g H_2O, 0.132 g CO_2.

$(C_{11}H_8N_3O_4)_2O$. Ber. C 51.96, H 3.15.

Gef. » 52.43, 51.25, 52.55, » 3.70, 3.65, 4.05.

Auch das Verhalten des Körpers gegen Salzsäure stimmt mit dieser Auffassung überein. Während er sich darin in der Kälte nicht oder nur in sehr geringer Menge löst, erfolgt beim Kochen allmählich unter Abscheidung brauner Flocken gelbe Lösung. Concentriren derselben giebt eine braune Krystallmasse, die sich gegen Natronlauge und Natriumcarbonat gerade so verhält wie das ursprüngliche Chlorid. Die durch Natriumcarbonat entstehende braune Fällung ist ebenfalls nicht in der Kälte löslich in Salzsäure. Sie verwandelt sich damit rasch in den rothen Körper und geht erst beim Kochen langsam in Lösung.

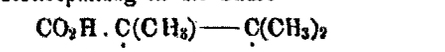
403. K. Auwers: Notiz über α-Methyl-α-oxy-i-hexylessigsäure.

(Eingegangen am 1. October.)

Vor einiger Zeit haben Auden, Perkin und Rose[1]) einen vorläufigen Bericht über Versuche zur Synthese der Camphersäure gegeben. Die synthetisch gewonnene Säure

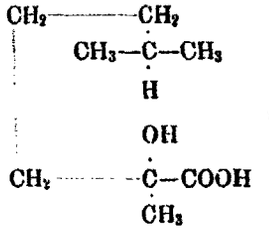


sollte durch Wasserabspaltung in die Säure



verwandelt werden. Nach Perkin's Ansicht kommt aber letztere Formel der Camphersäure zu. Die Wasserabspaltung verlief jedoch nicht in dem gewünschten Sinne, sondern führte zu einem Derivat der Maleïnsäure.

Ganz ähnliche Versuche habe ich vor mehreren Jahren gemeinsam mit J. Reis[2]) angestellt. An Isoamylaceton wurde Blausäure angelagert und das entstandene Cyanhydrin durch Verseifung in die α-Methyl-α-oxy-i-hexylessigsäure übergeführt. Gelang es, aus dieser Säure im Sinne des Schemas Wasser abzuspalten, so sollte, falls die Bredt'sche Camphersäureformel richtig ist, eine Verbindung entstehen,



die mit dem Reductionsproduct einer der beiden campholytischen Säuren identisch sein musste. Die Versuche zur Wasserabspaltung wurden sowohl mit der freien Säure wie auch mit ihrem Methylester unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, jedoch ohne den gewünschten Erfolg, denn sobald Wasser abgespalten wurde, entstanden wie bei den Perkin'schen Versuchen nicht ringförmige, sondern ungesättigte Verbindungen, indem vermuthlich das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe austrat.

Ich sehe von der Wiedergabe dieser Versuche ab und beschreibe im Folgenden nur die Darstellung der Oxysäure und ihres Methylesters.

---

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1899, II, 254.

[2]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.

1 Mol.-Gew. Cyankalium wurde fein pulverisirt und mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Isoamylaceton in dem vierfachen Volumen Aether überschichtet. Dazu liess man langsam unter Eiskühlung 1 Mol.-Gew. reine concentrirte Salzsäure tropfen. Anfangs wurden die Gemische bald weiter verarbeitet, die Ausbeuten an Cyanhydrin und Oxysäure waren jedoch dann sehr unbefriedigend. Blieben die Gemische aber lange Zeit (10—13 Tage) an einem kühlen Orte stehen, so verlief die Umsetzung recht glatt.

Nach der angegebenen Zeit wurde der Aether abgegossen, mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure versetzt und das Gemisch wiederum 8 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich reichlich Salmiak abgeschieden, der abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde.

Im Ganzen wurden 160 g Isoamylaceton in 8 Portionen zu 20 g verarbeitet.

Die Reactionsproducte dieser 8 Portionen wurden vereinigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein unverändertes Keton mehr überging. Etwa ein Viertel des angewandten Ketons wurde zurückgewonnen.

Während des Uebertreibens des Ketons schied sich im Kolben eine dicke, ölige Schicht ab, die nach dem Abheben sofort zu einem fettigen Kuchen erstarrte. Zur Reinigung wurde diese Rohsäure mehrfach mit kaltem Ligroïn verrieben, stark abgesaugt und gepresst. Für die Weiterverarbeitung war dieses Product genügend rein; für die Analyse wurde die Säure zum Schluss aus siedendem Ligroïn umkrystallisirt.

Im Ganzen wurden etwa 100 g reiner Säure aus 160 g Keton gewonnen. Das entspricht, wenn man das zurückgewonnene Keton in Rechnung stellt, gegen 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.2308 g Sbst.: 0.5234 g CO_2, 0.2150 g H_2O.

$C_9H_{18}O_3$. Ber. C 62.07, H 10.34.
Gef. » 61.85, » 10.35.

Die Säure krystallisirt aus heissem Ligroïn in feinen, weissen Nadeln und schmilzt bei 77°. Perkin und seine Mitarbeiter, welche die Säure gleichfalls dargestellt haben, geben 66° als Schmelzpunkt an. In Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist der Körper sehr leicht, in Ligroïn und Wasser schwer löslich.

Die Säure bildet ein krystallisirtes weisses Silbersalz, das sich am Licht braun färbt.

0.0822 g Sbst.: 0.0312 g Ag.

$C_9H_{17}O_3Ag$. Ber. Ag 38.44. Gef. Ag 37.96.

Von den übrigen Salzen sei das charakteristische weisse Kupfersalz hervorgehoben.

Methylester. Zur Gewinnung ihres Methylesters wurde die Säure mit Kalilauge genau neutralisirt, die Lösung eingedampft, das erhaltene Kaliumsalz bei 130° getrocknet und dann mit Methylalkohol und Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem Reactionsgemisch wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und der Ester, der gegen Permanganat beständig, also frei von ungesättigten Substanzen war, durch fractionirte Destillation gereinigt.

Der Methylester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 215°, unter 43 mm Druck bei 127°.

0.2846 g Sbst.: 0.6630 g CO_2, 0.2736 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O_3$. Ber. C 63.83, H 10.64.
Gef. » 63.53, » 10.69.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

404. G. M. Tucker und B. Tollens: Ueber den Gehalt der Platanenblätter an Nährstoffen und die Wanderung dieser Nährstoffe beim Wachsen und Absterben der Blätter[1]).

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

I. Einleitung.

Die Frage, ob die in den Blättern der Laubbäume enthaltenen Stoffe beim Absterben der Blätter im Herbste theilweise in den Stamm und in die holzigen Theile der Aeste zurückwandern oder nicht, wird meistens auf die Weise beantwortet, dass die besonders werthvollen Bestandtheile, d. h. Kali, Phosphorsäure und Stickstoff in den Stamm, die Aeste, das Holz der Zweige zurückwandern, Kieselsäure und Kalk dagegen nicht, sodass in abgestorbenen Blättern sich diese letzteren in grossen Mengen vorfinden müssen, dagegen Kali und Phosphorsäure nur in geringer Quantität vorhanden sind, und man hat dies wohl als Beispiel des praktischen Haushaltes der Natur angeführt, welche die nützlichsten Stoffe der alternden Blätter vor dem Abfallen und Verlorengehen der letzteren rückwärts in den nicht im Winter absterbenden Stamm zurückführt, wo sie im nächsten

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. G. M. Tucker und einer im Journal für Landwirthschaft erscheinenden ausführlicheren Abhandlung.

Jahre wieder verwendet werden können. Es sind sogar weitere Folgerungen hinsichtlich des Nutzwerthes des abgefallenen Laubes für die Ernährung des Waldes daran geknüpft worden, denn es ist klar, dass das abgefallene Laub um so weniger Werth besitzt, je mehr die nutzbaren Stoffe der Blätter vor dem Abfallen ausgewandert sind.

Von früheren Untersuchungen in dieser Frage sind besonders diejenigen von Zöller[1]), Rissmüller[2]), Dulk[3]) und Ramann[4]) anzuführen.

Diese Untersuchungen haben im Allgemeinen ergeben, dass Phosphorsäure-, Kali- und Stickstoff-haltige Stoffe in den Blättern gegen Ende des Sommers und im Herbste procentisch bedeutend abgenommen haben; doch fand Ramann bei einigen Baumarten denselben Gehalt oder selbst eine Zunahme an Kali in den absterbenden Blättern.

C. Wehmer[5]) hat 1892 darauf aufmerksam gemacht, dass diese Verminderung an Kali und Phosphorsäure nicht nur durch das Zurückwandern in den Stamm, sondern auch auf andere Weise erklärt werden kann. Er spricht die Vermuthung aus, dass diese Verminderung durch Auswaschen der löslichen Bestandtheile der Blätter, zu welchen Kali, Phosphorsäure und Stickstoff gehören, durch den Regen verursacht sei, und dass dieses sehr erklärlich sei, weil die Bestandtheile absterbender Zellen dem Auswaschen nur geringen Widerstand leisten. Wehmer glaubt daher, dass die von den früheren Untersuchungen gegebenen Zahlen nicht beweisend seien, indem die löslichen Bestandtheile nicht durch Rückwanderung, sondern durch Regen, Nebel und Thau aus den abgestorbenen Zellen entfernt werden.

Um einen Beitrag zu diesen Fragen zu liefern, hat Tucker von einem Baume stets eine bestimmte Anzahl (500) Blätter in Zwischenräumen von etwa 3 Wochen während des Sommers und Herbstes 1898 bis zum Absterben der Blätter genommen, diese im agricultur-chemischen Laboratorium der hiesigen Universität gewogen, getrocknet und analysirt, und zwar hat er gegen das Ende des Sommers einen Theil des Baumes vor Regen geschützt, um die von diesem Theile gepflückten Blätter möglichst vor dem Auswachsen zu schützen; andere zur selben Zeit gepflückte Blätter wurden dagegen von Stellen des Baumes entnommen, welche nicht vor dem Regen geschützt waren.

---

[1]) Zöller, Landw. Versuchs-Stat. 6 (1863), 231.
[2]) Rissmüller, Landw. Versuchs-Stat. 17 (1874), 17.
[3]) Dulk, Landw. Versuchs-Stat. 18 (1875), 188.
[4]) Ramann, Zeitschr. f. Forst- u. Jagdwesen 1898, 157.
[5]) Wehmer, Landw. Jahrbücher 21, 513.

Gewählt wurde ein Platanenbaum (Platanus occidentalis) im staubfreien Versuchsgarten des landwirthschaftlichen Institutes zu Göttingen, welchen Hr. Prof. v. Seelhorst uns mit grosser Liebenswürdigkeit zur Benutzung überwies.

Bei der Untersuchung der Blätter suchten wir festzustellen:

a) Den Gesammtgehalt an Aschenbestandtheilen, ihre Zunahme oder Abnahme.

b) Den Gehalt an einzelnen Aschenbestandtheilen und auch an Stickstoff, und zwar wurden alle diese Bestandtheile sowohl auf Procente des Blattgewichtes als auch auf die jeweilig abgepflückten 500 Blätter, sowie auf gleiche Oberflächengrössen berechnet, um so die vor und nach dem Absterben in den Blättern vorhandenen Quantitäten der einzelnen Bestandtheile zu ermitteln. Hieraus sind dann Schlüsse gezogen worden.

II. Beschreibung und Gewinnung des Untersuchungsmateriales.

Die Untersuchungsperiode erstreckte sich über die Zeit vom 13. Juni bis zum 9. November. In bestimmten Perioden wurden die Blätter abgepflückt. Um möglichst gleichmässige Blätter zu erhalten, pflückte Tucker nur die zwei ältesten Blätter von einem Zweige, d. h. die untersten beiden, fast gegenüberstehenden, zuerst hervorkommenden Blätter, während die später gewachsenen nicht benutzt wurden. Nur sind am 9. November 500 gedeckt gewesene und 500 nicht gedeckt gewesene Blätter von den oberen Theilen der Zweige, also jüngere Blätter, gepflückt. Das Pflücken geschah immer an schönen trocknen Tagen zu derselben Zeit (11—12 Uhr), und die zum Sammeln benutzten Tage des Jahres 1898 finden sich in den untenstehenden Tabellen. Um möglichst vollständig einige Portionen der Blätter während der Absterbeperiode gegen das Auswaschen durch atmosphärische Niederschläge zu schützen, richtete Tucker eine Art Zelt aus wasserdichtem Tuch über einem Theil des Baumes auf. Die 5 Meter im Quadrat grosse Leinwand war so eingerichtet, dass sie in sehr kurzer Zeit in die Höhe gezogen werden konnte und alsdann über einigen Zweigen des Baumes ausgebreitet war, ohne die Blätter zu berühren und zu verletzen. Vom 8. October bis zum 9. November wurde, sobald Regen drohte oder Nebel sich zeigte, dieses Zelt aufgerichtet und nachher wieder niedergelassen. Ferner wurde es zwischen Sonnenuntergang und Sonnenaufgang angebracht. Gegen Regen schützte das Tuch vollständig, gegen Nebel aber ist es nicht ausreichend gewesen.

Am 8. October waren die Blätter noch grün, man traf aber auch schon einzelne gelbe Flächen an den älteren Blättern, welche zur Untersuchung genommen wurden.

III. Behandlung der Blätter.

Die jedes Mal gepflückten 500 Blätter wurden rasch gezählt, sofort gewogen und hiernach das Durchschnittsgewicht von 10 Blättern ermittelt. Nun wählte Tucker 10 möglichst gleichmässige Blätter so aus, dass sie zusammen dieses Durchschnittsgewicht besassen, und benutzte diese zur Ermittelung der Blattoberflächengrösse.

Hierüber möge man die Dissertation oder die ausführlichere Abhandlung im Journ. f. Landw. nachlesen.

Die abgepflückten 500 Blätter blieben in einem staubfreien Zimmer auf einem Tische liegen, bis sie ziemlich trocken geworden waren; darauf wurden sie im Trockenschrank weiter getrocknet, dann zerdrückt und in Flaschen zur Analyse aufbewahrt.

IV. Analysen der Blätter.

Von den wie oben beschrieben bereiteten trocknen Blättern wurde der Gehalt an Reinasche sowie die Einzelbestandtheile der Asche, SiO_2, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO, MgO, P_2O_5, SO_3, H_2O, Na_2O, Cl und ferner Stickstoff bestimmt.

In der Dissertation ist der von Tucker befolgte Gang der Analyse nebst Einzelbeispielen ausführlich beschrieben worden, sodass wir uns hier darauf beschränken, mitzutheilen, dass wir die Veraschung nicht in offenen Platinschalen über einer Flamme oder in der Muffel, sondern in dem Apparate ausgeführt haben, der von Shuttleworth vor Kurzem beschrieben worden ist[1]).

Es ist dies ein geschlossenes Platinkesselchen, in welchem die zu veraschende Substanz in einem durchgetriebenen langsamen Luftstrom verbrannt wird. Zur Verhinderung der Bildung von Silicaten, welche von Salzsäure schwer zersetzt werden, setzte Tucker eine stets gleiche Quantität einer Lösung von essigsaurem Kalk vor der Verkohlung der Substanz zu, und erreichte hierdurch eine leichtere Verbrennung der Kohle in der porös bleibenden Masse bei relativ geringer Hitze, sodass Kali, Chlor und andere nicht sehr feuerbeständige Substanzen sich nicht, wie es häufig in den gewöhnlich ausgeführten Analysen geschehen mag, und wie es Shuttleworth nachgewiesen hat, verflüchtigen können.

In grossen Tabellen (I bis VI) sind die Resultate der Analysen und die Berechnungen auf die Procente der Trockensubstanz der Blätter, auf 500 Blätter in Grammen, auf gleiche Oberflächen der Blätter niedergelegt.

Hier benügen wir uns mit der Wiedergabe der Tabelle V, welche angiebt, wie viel Gramm der Einzelstoffe in den jeweilig gepflückten 500 Blättern sich gefunden haben, und verweisen auf die Dissertation und die Abhandlung im Journal für Landwirthschaft.

[1]) Journal f. Landwirthschaft 1899. S. 113.

500 untere Blätter enthalten an Trockensubstanz, Reinasche, Einzelbestandtheilen der Asche und Stickstoff folgende Mengen in Grammen.

Datum	Trocken-substanz	Reinasche	SiO_2	Fe_2O_3 Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	K_2O	Na_2O	Cl	N
13. Juni	142.5284	8.6985	0.6442	0.3018	2.4885	0.2381	1.3048	1.4860	1.9483	0.3152	—	5.8973
15. Juli	184.6968	14.6187	1.8728	0.2262	5.6797	0.7047	1.2649	2.2525	2.1055	0.4187	0.3121	5.8670
22. August	182.7988	17.8137	2.8895	0.2749	7.6777	0.8465	1.2095	3.1485	2.1230	0.4299	0.4639	4.7860
7. September	193.8481	20.1175	3.5096	0.1840	8.9515	0.6718	1.2421	3.8374	2.2313	0.5641	0.4621	5.0295
8. October	196.2402	21.3332	4.0415	0.2535	9.5166	0.7284	0.9133	4.2953	1.5658	0.2898	0.5847	3.3345
24. October Nicht gedeckt	148.8130	17.9706	3.8606	0.2190	8.1923	0.5242	0.5334	3.6780	0.9937	0.2439	0.5218	1.7556
24. October Gedeckt	152.8367	19.3781	3.4270	0.2582	8.3734	0.6863	0.6283	4.9645	1.0990	0.3211	0.5405	1.8019
5. November Nicht gedeckt	166.0675	20.3449	3.7443	0.2871	9.1572	0.6496	0.5556	4.5939	0.8872	0.2273	0.7016	1.4064
Junge Blätter vom oberen Ende der Zweige.												
9. November Nicht gedeckt	525.7183	50.6789	8.0450	0.5525	24.0890	1.8321	1.5992	11.6809	2.2973	0.6918	1.6460	7.1518
9. November Gedeckt	426.5217	42.9123	6.2429	0.5979	19.7458	1.7257	1.3273	10.5508	2.0856	0.6559	1.2006	5.3285

V. Schlüsse aus den Zahlen.

Aus den Zahlen der Tabellen haben wir eine Reihe von ausführlichen Schlüssen gezogen, von welchen folgende Sätze mitgetheilt werden mögen.

a) Procentgehalte der Trockensubstanz der Blätter an Reinasche und an Einzelbestandtheilen.

Die Procente an Reinasche nehmen bis zuletzt constant zu.

Kieselsäure nimmt zu bis zum Absterben der Blätter, nachher etwas ab.

Kalk nimmt bis zuletzt zu.

Phosphorsäure nimmt regelmässig und stark ab (von 0.9 pCt. auf 0.3 pCt.).

Schwefelsäure nimmt bedeutend zu (von 1.0 pCt. bis 2.7 pCt.).

Kali nimmt bedeutend ab (von 1.3 pCt. bis 0.5 pCt.).

Chlor nimmt bedeutend zu (von 0.17 pCt. bis 0.42 pCt).

Stickstoff nimmt constant ab (von 4.0 pCt. bis 0.8 pCt.).

Gehalt von 500 Blättern an Trockensubstanz, Reinasche und Einzelbestandtheilen.

Die Trockensubstanz nimmt zu bis zum Absterben, nachher erheblich ab.

Die Reinasche verhält sich ebenso.

Die Kieselsäure verhält sich ebenso.

Der Kalk nimmt zu bis zum Absterben, nachher etwas ab.

Phosphorsäure nimmt besonders zuletzt ab (1.3 g am 13. Juni, 0.55 g am 5. November).

Schwefelsäure nimmt bis zuletzt bedeutend zu (1.4 g bis 4.6 g).

Kali nimmt zu bis zum 7. September (von 1.9 g bis 2.2 g), nachher ab (bis 0.9 g).

Chlor nimmt bis zuletzt bedeutend zu (von 0.3 g bis 0.7 g).

Stickstoff nimmt bis zuletzt bedeutend ab (von 5.0 g bis 1.4 g).

Man sieht aus dieser Zusammenfassung, dass die Trockengewichte von 500 Blättern bis zum Absterben zugenommen, dann aber abgenommen haben; der Gehalt von 500 Blättern an Reinasche hat bis zum Absterben (8. October) zugenommen, dann wenig abgenommen, und ebenso haben sich die Kieselsäure und der Kalk verhalten.

Die Schwefelsäure hat sich bis zuletzt vermehrt und zwar auf ihr dreifaches Gewicht, und das Chlor hat sich ebenso verhalten.

Diese im Allgemeinen weniger geachteten Pflanzennährstoffe haben sich nach dem Obigen entweder bis zuletzt erheblich vermehrt, oder doch bis zum Absterben und nachher nur wenig vermindert.

Anders verhält es sich mit den für die Pflanzen meistens als besonders wichtig geachteten Stoffen, Phosphorsäure, Kali, Stickstoff.

Die Phosphorsäure von 500 Blättern hat sich bis zum Absterben (7. September) kaum vermehrt, und später hat sie sich auf weniger als die Hälfte vermindert (von 1.3 g auf 0.55 g).

Das Kali hat sich ebenso verhalten.

Der Stickstoff von 500 Blättern aber hat sich von Anfang bis zum Ende constant vermindert, und zwar von 5.9 g bis auf 1.4 g, also auf weniger als $^1/_4$.

VI. Allgemeine Schlussfolgerungen.

Diese Resultate stimmen im Allgemeinen mit denen der früheren Untersuchungen von Zöller, Rissmüller und Anderen überein. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass eine Auswanderung von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff aus den Blättern stattfindet, aber wohin diese Bestandtheile gewandert sind, lässt sich aus unseren Resultaten schwer mit Gewissheit feststellen. Jedoch kann man folgende Schlüsse ziehen. Die Auswanderung ist entweder aufwärts in die jungen später von Tucker untersuchten neu gebildeten Blätter, oder abwärts in den Stamm eingetreten. Ersteres findet bekanntlich vielfach, z. B. bei den Palmen statt, wo die Nährstoffe der älteren abfallenden Blätter zum Ernähren der neu sich bildenden Blätter dienen, und ebenfalls bei den Getreidearten, deren absterbende Blätter der sich ausbildenden Frucht zum Theil ihre Nährstoffe übermitteln. Die zweite Auswanderung nach unten, d. h. in den Stamm, die Aeste und Zweige, wird besonders von Zöller und Rissmüller für die Laubbäume angenommen.

Die Untersuchungen der jungen, oberen, am 9. November gepflückten grossen Blätter haben das Vorhandensein grosser Mengen Kali, Phosphorsäure, Stickstoff erwiesen, welche den Verlust der älteren Blätter völlig erklären könnten, und es ist nun die Frage, woher diese Stoffe stammen. Einen Theil ihres Gehaltes an Kali, Phosphorsäure und Stickstoff hat jedenfalls das Wasser, welches während der Vegetation dieser Blätter aus der Erde durch Wurzel und Stamm in den Zweig gelangt ist, neu mitgebracht, aber es ist weiter höchst wahrscheinlich, dass ein anderer Theil aus den unteren Blättern, welche früher als die oberen abgestorben sind, eingewandert ist. Man kann sogar sich denken, dass der ganze Verlust an Kali, Phosphorsäure und Stickstoff, welchen die unteren Blätter erlitten haben, in die oberen Blätter gewandert ist, doch lässt sich dies nicht mit Bestimmtheit behaupten; denn es kann ebenfalls ein Theil der verloren gegangenen Stoffe

der unteren Blätter in den Stamm zurückgewandert sein. Freilich möchte dies letztere unwahrscheinlich sein, denn es gehört zum Zurückwandern ein von den Blättern in den Stamm, also niederwärts gehender Strom, und dieser ist in der Zeit des Absterbens der Blätter wahrscheinlich geringer, als zur Zeit der lebhaften Vegetation der Blätter.

Die Frage, welche wir zu lösen versucht haben, ob beim Absterben der Blätter die Hauptnährstoffe: Kali, Phosphorsäure und Stickstoff, in den Stamm zurückwandern oder nicht, haben wir somit zwar nicht mit Bestimmtheit zu lösen vermocht, wir haben aber doch sehr wahrscheinlich gemacht, dass dem Zurückwandern der Nährstoffe der Blätter in den Stamm oder in das Holz der Zweige keine solche Wichtigkeit beizulegen ist, wie es bis jetzt meistens geschieht.

VII. Der Schutz der Blätter gegen Regen.

Am Anfange dieser Abhandlung haben wir angegeben, dass einige der untersuchten Blattproben von solchen Theilen der Platane genommen sind, welche durch übergespanntes Leinen vor dem Regen geschützt gewesen sind, und am 24. October sind solche »gedeckten« Blätter zugleich mit »nicht gedeckten« Blättern von anderen Theilen des Baumes gesammelt worden. Ebenso sind am 9. November sowohl von »gedeckten« als auch von »nicht gedeckten« Theilen der Platane junge Blätter genommen.

Die Resultate der Analysen dieser 4 Blattproben sind in den Tabellen aufgeführt, und man findet in der Tabelle III (s. die ausführliche Abh.) bei den Procentgehalten der Blätter an Kali, Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Folgendes:

	K_2O	P_2O_5	Cl	CaO
Blätter vom 24. October				
nicht gedeckt	5.530	2.968	2.904	45.587
gedeckt	5.670	3.243	2.789	43.211
Blätter vom 9. November				
nicht gedeckt	4.534	3.156	3.248	47.537
gedeckt	4.860	3.093	2.797	46.011

Folglich ist zwischen den Gehalten der »gedeckten« und der »nicht gedeckten« Blätter an den Hauptbestandtheilen stets eine gewisse Differenz vorhanden, aber diese ist einmal positiv, einmal negativ und im Allgemeinen nicht bedeutend.

Hieraus scheint uns zu folgen, dass das Bedecken der Blätter von wenig Wirkung gewesen ist, und als weitere Folgerung ergiebt

sich, dass von einer grossen Wirkung des Auswaschens der Nährstoffe aus den Blättern durch den Regen nicht die Rede sein kann. Vielmehr ist aus diesen Versuchen zu schliessen, dass die Pflanzennährstoffe, welche beim Altern der unteren Blätter sich vermindern, nicht durch den Regen ausgewaschen und verloren werden, sondern auswandern, wie es oben beschrieben worden ist.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

405. G. M. Tucker: Ein neuer Apparat zur Herstellung von Pflanzenaschen für die Analyse.

(Eingeg. am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Rosenheim.)

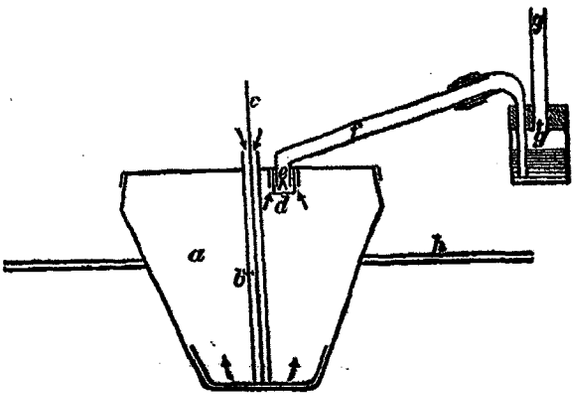
Wie in der vorhergehenden Arbeit erwähnt ist, sind die dort beschriebenen Veraschungen in einem Shuttleworth'schen Aschenapparat[1]) ausgeführt. Die Methode von Shuttleworth hat sich als eine vorzügliche erwiesen, und mit der Anwendung von essigsaurem Kalk und diesem Apparate sind die Silicate in der Asche vollständig aufschliessbar erhalten worden.

Der Apparat zeigt jedoch den Nachtheil, dass er recht complicirt ist, und dass er keine Controlle darüber liefert, ob wirklich kein Chlor, Kali etc. verflüchtigt werden.

Um die Methode zu vereinfachen und zugleich Controlle darüber zu bekommen, ob sich Aschen-Substanz während der Verbrennung verflüchtigt, habe ich einen Apparat construirt, welcher das Princip des Shuttleworth'schen verfolgt, die Veraschung im geschlossenen Raum mit durchpassirendem Luftstrom zu bewirken, hierbei jedoch die Aenderung eintreten lassen, dass ich den Luftstrom nicht einpresse, sondern durch den Apparat sauge, sodass die austretenden Gase in Wasser gewaschen werden und etwa mitgerissenes Chlor oder andere Stoffe absetzen können (s. Figur 1). Hierbei fällt die complicirte Einrichtung der verschiedenen Deckel des Shuttleworth'schen Apparates fort. Der Apparat besteht aus einem Platinkessel *a* mit gut schliessendem Deckel, welcher 2 Oeffnungen besitzt. eine centrale mit angelöthetem, auf den Boden des Platinkessels gehendem Rohr *b*, durch welches der Platinrührer c passirt, und einer etwas seitlich gelegenen *e*, an welcher ein Platinrohr *f* befestigt ist. Dieses ist mit Gummirohr an ein Glasrohr gefügt, welches in eine kleine Gaswaschflasche aus Platin oder auch Glas führt, in welcher etwas Wasser befindlich ist.

[1]) Siehe Dissertation von Dr. A. E. Shuttleworth, Göttingen 1899 und Journ. f. Landwirtschaft 1899, 173.

Mit einem Aspirator saugt man während der Verbrennung Luft aus dem Waschfläschchen, hierdurch wird bewirkt, dass durch

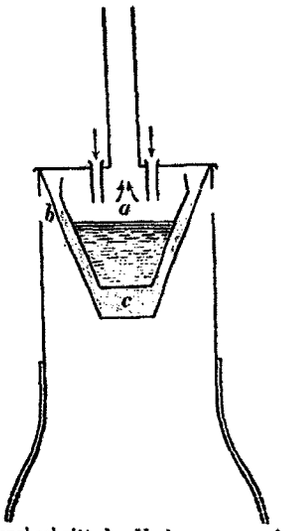


Durchschnitt des Platinapparates (1/2 nat. Grösse).

Fig. 1.

a = Gefäss, b = Lufteinleitungsrohr, c = Rührer, d = abnehmbare Kappe. e f = Luftableitungsrohr, g = kleiner Becher mit Wasser, h = Asbestplatte.

das centrale Rohr in den Platinkessel zu der erhitzten Substanz Luft tritt, welche durch das seitliche Rohr in das Waschfläschchen gelangt und hier etwa mitgerissene Spuren Substanz zurücklässt. Eine abnehmbare unter der Oeffnung *e* befindliche lose Kappe *d* aus Platin verhindert das mechanische Fortführen von Asche durch den Luftstrom.



Durchschnitt des Verbrennungsofens (1/4 nat. Grösse).

Fig. 2.

a = Platingefäss, b = Eisenofen, c = Sand.

Zugleich habe ich die Gestalt des Platinkessels verändert, indem ich ihm, sowie dem Rührer, eine conische Gestalt gegeben habe, wodurch eine bessere und gleichmässigere Erhitzung auch der Wände des Platinkessels bewirkt wird.

Das Erhitzen des conischen Platinkessels geschieht wie bei Shuttleworth's Apparat zuerst in einem Sandbade, nachher auf freier Flamme. Das Sandbad (Fig. 2) ist von ähnlich conischer Form wie der Kessel.

Beim späteren Erhitzen auf der freien Flamme wird der Apparat von einer durchlöcherten Platte aus Asbestpappe *h* (Fig. 1), gehalten.

Der Apparat ist von Dr. Heraeus in Hanau in vortrefflicher Ausführung beschafft und in den letzten Monaten von Hrn. stud. v. Daszewski vielfach erprobt und sehr brauchbar befunden worden, worüber Hr. v. D. später berichten wird.

Agric.-chem. Labor. d. Universität Göttingen.

406. B. Tollens: Ueber Methylen-Glucose aus Glucose, Formaldehyd und Salzsäure, ein neues Glucosid.

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

Nachdem es mir gelungen war, in Gemeinschaft mit Schulz[1]), Henneberg[2]) und Weber[3]) durch Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure in die Mannite, die Kohlenhydratsäuren und ähnliche Stoffe Methylen einzuführen, lag es nahe, auch die Glycosen mit Formaldehyd und Salzsäure zusammenzubringen, um Methylenderivate derselben zu erhalten.

In der That habe ich schon vor Jahren solche Versuche angestellt, jedoch ohne Resultat. Ich habe damals z. B. Glucose mit Formaldehyd und Salzsäure in den Verhältnissen, welche beim Mannit, Sorbit u. s. w. gute Resultate gegeben haben, zusammengebracht, jedoch nichts als braune, immer dunkler werdende Syrupe erhalten.

Allmählich und nach vielfachem Probiren habe ich jedoch Erfolg gehabt, indem Mischungen von Glucose, 40-procentigem Formaldehyd, nicht zu viel concentrirter Salzsäure und etwas Essigsäure nach monatelangem Stehen und gelegentlichem Umrühren zu krystallisiren schienen, besonders, als zuweilen Aether zugesetzt wurde, welcher sich abschied und dann verdunstete.

Als die Masse sich nicht weiter zu verdicken schien und ganz mit mikroskopischen Krystallen angefüllt war, wurde sie auf poröse Thontteller gestrichen, welche im Laufe einiger Wochen die zähe Mutterlauge theilweise einsogen. Das so erhaltene härtere Product liess sich umkrystallisiren und lieferte das Material zu einer Analyse und zum Impfen neu hergestellter Mischungen.

Darauf wurden 500g amerikanischer Traubenzucker, 500g 40-procentiger Formaldehyd, 50g concentrirte Salzsäure und 50g Eisessig

[1]) Ann. d. Chem. 289, 20. [2]) Ann. d. Chem. 292, 31, 40.
[3]) Ann. d. Chem. 299, 316.

im December 1896 durch gelindes Erwärmen gelöst und nach einigen Tagen geimpft. Im Mai 1897 waren die ersten neuen Krystalle sichtbar, und Ende Juli war die Masse so dick geworden, dass vorsichtiges Pressen möglich war.

Die abgepresste Masse liess sich nun leicht 4—5 Mal aus Wasser mit Blutkohle umkrystallisiren und lieferte so eine schneeweisse, aus Nädelchen bestehende Krystallmasse in beträchtlicher Menge.

Die Analysen der lufttrocknen Substanz gaben folgende Zahlen: $2C_6H_{10}(CH_2)O_6 + H_2O$.

Ber. C 41.79, H 6.47, H_2O 4.48.
Gef. » 42.04, 42.18, » 6.49, 6.60, » 4.35, 4.36, 4.55,

diejenigen der bei gegen 100° getrockneten Substanz die folgenden:

$C_6H_{10}(CH_2)O_6$. Ber. C 43.75, H 6.25.
Gef. » 43.37, 43.61, » 6.33, 6.25.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel einer einmal methylenirten Glucose, und zwar ist in dem nur lufttrocknen Producte noch ein halbes Molekül Wasser vorhanden, welches bei gegen 100° ausgetrieben und, wie ein Versuch gezeigt hat, beim Liegen an der Luft nicht wieder aufgenommen wird, denn das Gewicht des getrockneten Präparates nahm selbst im Keller kaum wieder zu.

Der Schmelzpunkt der Monomethylenglucose liegt bei 187—189°, doch beginnt das Sintern bei 179—180°, und zwar haben sich fast dieselben Zahlen bei Proben aus den verschiedensten Portionen gezeigt, bei welchen die in Schmelzröhrchen befindliche Substanz bald in die kalte Schwefelsäure, bald in die zwischen 100° und 160° auf verschiedenen Temperaturen befindliche Schwefelsäure gebracht wurden. Ebenso hat der Umstand, ob die Substanz vorher getrocknet gewesen war oder nicht, keinen Unterschied hervorgebracht.

Die Methylenglucose dreht rechts.

I. 2.2528 g lufttrockne Substanz drehten zu 20 ccm gelöst im 20 cm-Rohr des Quarzkeil-Apparates von Schmidt & Haensch nach 16 Stunden 6.1 Skalentheile.

$$(\alpha)_D = \frac{6.1 \cdot 0.344 \cdot 20}{2.2528 \cdot 2} = +9.3°.$$

II. 2.345 g drehten auf dieselbe Weise 6.47 Skalentheile, woraus $(\alpha)_D = +9.5°$.

Die Methylenglucose reducirt Fehling'sche Lösung.

Je 0.1265 g (25 ccm einer Lösung von 0.506 g zu 100 ccm) gaben nach Allihn's Methode für Glucose behandelt bei 3 Minuten langem Kochen an reducirtem Kupfer: 0.1333, 0.1329, 0.1369 g, Mittel = 0.1344 g.

Je 0.1245 g (25 ccm einer Lösung von 2.4902 g zu 500 ccm) gaben 0.1319, 0.1321, 0.1272, 0.1315 g, im Mittel 0.1307 g Kupfer.

Die Reduction ist also viel geringer, als diejenige der Glucose, denn nach Allihn-Meissl's Tabelle ist 0.1265 g Glucose = 0.245 g Kupfer und 0.1245 g Glucose = 0.241 g Kupfer.

Auf das Molekül $C_6H_{10}(CH_2)O_5 + {}^1/_2H_2O$ beträgt dies ca. $1^1/_2$ Atome Sauerstoff, während das Molekül der Glucose, $C_6H_{12}O_6$, bei der Oxydation durch Fehling'sche Lösung ca. $2^1/_2$ Atome Sauerstoff erfordert.

Die Methylen-Glucose giebt ein Osazon, welches erst flüssig ist, bald aber krystallisirt.

2 g Methylen-Glucose, 3.5 g Phenylhydrazin, 2 g Essigsäure, 40 g Wasser lieferten beim Erhitzen im Wasserbade nach 10 Minuten Trübung und Oelabscheidung. Beim Abkühlen wurde das Oel dick und verwandelte sich beim Rühren plötzlich in ein hellgelbes Pulver. Nach weiterem $^3/_4$-stündigem Erhitzen wurde das Pulver abgesogen, mit Wasser gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet (erhalten 2.5 g) und darauf zwei Mal aus Alkohol mit etwas Wasserzusatz umkrystallisirt.

Schmelzpunkt vor dem Umkrystallisiren 160—162° (Anfang des Sinterns 150°), ein Mal umkrystallisirt 164—167° (Anfang des Sinterns 160°), zwei Mal umkrystallisirt 164—166°.

0.3443 g Sbst.: 46.5 ccm N (13.5°, 751 mm).

$C_{19}H_{22}N_4O_4$. Ber. N 15.14. Gef. N 15.71.

Methylen-Glucose ist im Gegensatze zur Glucose nicht fähig zu gähren (oder wenigstens nicht fähig, mit Bierhefe energisch zu gähren).

5 g Methylen-Glucose wurden mit 100 ccm Hefenwasser aufgekocht und nach dem Erkalten mit 2 g Hefe aus der hiesigen städtischen Lager-Bierbrauerei versetzt. Nach 4-tägigem Verweilen im Thermostat bei 25—28° war keine Gährung sichtbar geworden, während ein Controllversuch mit Glucose starke Gährung gezeigt hatte.

Beim Abdestilliren der Mischung aus dem mit 3-kugeligem Aufsatz versehenen Kolben zeigten sich nicht die für destillirende alkoholische Flüssigkeiten charakteristischen öligen Streifen im Kühler, und eine freilich deutliche, aber nur recht schwache Jodoformreaction im Destillate deutete die Gegenwart von Spuren Alkohol (aus der Hefe?) an.

Aus dem Destillationsrückstande liess sich durch Umkrystallisiren mit Blutkohle reine Methylen-Glucose vom Schmp. 187—188° (Anfang des Sinterns 184°) wiedergewinnen.

Methylen-Glucose giebt die von Weber und mir beschriebene Reaction[1]) auf Formaldehyd mit Phloroglucin und Salzsäure auf ausgezeichnete Weise, denn beim Erwärmen von etwas derselben mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser, concentrirter Salzsäure und etwas Phloroglucin tritt nach erfolgter Auflösung

[1]) Ann. d. Chem. 299, 317.

bald weissliche Trübung ein, welche sich zu zuerst gelblichen, dann röthlichen Flocken vereinigt.

Kürzlich hat Clowes (siehe eine bald erscheinende Abhandlung) mittels der obigen modificirten Reaction den Methylen- oder Formaldehyd-Gehalt der Methylen-Glucose bestimmt und ist zu Resultaten gekommen, welche der von mir aufgestellten Formel entsprechen.

Um zu sehen, ob die Molekulargrösse der Methylen-Glucose der Formel $C_7H_{12}O_6 + {}^1/_2H_2O$ oder etwa der doppelten entspricht, habe ich einen kryoskopischen Versuch angestellt.

In 50 ccm Wasser wurden erst 5.0270 g Substanz (Lösung A) und später noch 2.0593 g (Sa. 7.0863 g; Lösung B) aufgelöst.

p	l.	Depression	Mol.-Gewicht.
5.0270	50 ccm	0.89°	213.5.
7.0863	50 ccm	1.34°	200

$C_6H_{10}(CH_2)O_5 + {}^1/_2H_2O$. Ber. 201.

Es ist somit sicher, dass die Methylen-Glucose sich von der Glucose selbst und nicht etwa von der Maltose, Isomaltose etc. ableitet.

Ueber die nähere Constitution der Methylen-Glucose liefert vieleicht der Umstand Aufschluss, dass ihre Reductionskraft gegen alkalische Kupferlösung geringer, als diejenige der Glucose ist (ca. $1^1/_2$ Atome Sauerstoff, gegen $2^1/_2$ Atome, welche die Glucose aufnimmt), doch enthalte ich mich vor Auffindung neuer experimenteller Grundlagen weiterer Auseinandersetzungen.

Versuche, in andere Glycosen Methylen einzuführen, haben bisher kein Resultat gegeben.

Galactose und Xylose haben freilich, in ähnlicher Weise wie die Glucose mit Formaldehyd, Salzsäure und Essigsäure zusammengebracht, nach langem Stehen in den Syrupen Spuren von Krystallen gezeigt, doch sind letztere zum Theil nachher wieder verschwunden, und es ist mir nicht möglich gewesen, etwas Greifbares zu isoliren.

Rhamnose hat allmählich Krystalle abgeschieden, diese bestanden jedoch nur aus unveränderter Rhamnose.

Arabinose, Lävulose sowie nach v. Eckenstein's Methode krystallisirte Mannose haben keine Krystallbildung gezeigt.

Agric.-chem. Labor. d. Universität Göttingen.

407. O. v. Faber und B. Tollens: Untersuchungen über die Oxycellulose [1].

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

I. Einleitung.

Obgleich mehrfach die als Oxycellulose bezeichneten Producte (welche aus mehreren Arten von Cellulose mit verschiedenen Oxydationsmitteln dargestellt sind) besonders in den letzten Jahren von Cross und Bevan [2]) und schon früher von anderen Forschern wie Sacc [3]), Porter [4]), Witz [5]), Nastjukoff [5]), Nölting [5]), Lindsey und Tollens [6]), Flint und Tollens [7]), Tromp de Haas und Tollens [8]), studirt worden sind, bieten diese schwierig zu untersuchenden Stoffe noch manche Unklarheit, und auch Untersuchungen von Vignon [9]), welcher im Laufe des letzten Jahres mehrere Mittheilungen über Oxycellulose gebracht hat, machen neue Forschungen nicht überflüssig [10]).

Sowohl die Zusammensetzung als auch die empirischen Formeln der Oxycellulose sind verschieden angegeben worden, sodass es werthvoll erschien, mehrere Oxycellulosen herzustellen und hierbei zu ermitteln, welchen Einfluss das Oxydationsmittel und die Zeit der Oxydationseinwirkung auf die durch stets gleichartig ausgeführte Analysen nachgewiesene Zusammensetzung der Producte hat.

Wir haben drei verschiedene Oxycellulosen untersucht:

1. Die von Sacc [11]) sogenannte »künstliche Pectinsäure«, welche aus Holz mit Salpetersäure hergestellt wird.

2. Die durch Einwirkung von Brom und kohlensaurem Calcium auf Baumwolle hergestellte Oxycellulose.

3. Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle hergestellte Oxycellulose [12]).

---

[1]) Auszug aus der Dissertation von Dr. O. v. Faber, Göttingen 1899.

[2]) S. deren Buch: Cellulose, an outline u. s. w. London 1895.

[3]) Ann. Chim. Phys. [2] 25, 218. [4]) Ann. d. Chem. 71, 115.

[5]) S. Tollens, Kohlenhydrate 2, 267.

[6]) Ann. d. Chem. 267, 366. [7]) Ann. d. Chem. 272, 288.

[8]) Ann. d. Chem. 286, 296.

[9]) Bull Soc. chim. [3] 19. Compt. rend. 1897/98.

[10]) Die in dem mir eben zugekommenen Heft 13 der Berichte S. 2493 enthaltene Abhandlung über Cellulose von Bumcke und Wolffenstein kann ich augenblicklich nicht mehr berücksichtigen. T.

[11]) Ann. Chim. Phys. [2] 25, 218.

[12]) Die Resultate von Untersuchungen, welche P. Sack und ich über aus Baumwolle mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure hergestellte Oxycellulose ausgeführt haben, denke ich bald mizutheilen. (Tollens.)

Weiter suchten wir zu ermitteln, ob die verschiedenen Oxycellulosen wirklich einheitliche Körper oder aber Gemenge (oder Verbindungen) von Cellulose mit einem oxydirten Product, d. h. der eigentlichen Oxycellulose, sind, wie dies u. A. Cross und Bevan, Nastjukoff, sowie Tromp de Haas und Tollens vermuthet haben.

Zu diesem Zwecke behandelten wir zwei nach den genannten Methoden erhaltene Oxycellulosen mit Kalk und Wasser.

Wenn diese beiden von einander verschiedenen Oxycellulosen, welchen verschiedene Formeln zukommen, einheitliche Körper sind, werden sie bei dem Behandeln mit Kalk ebenfalls von einander verschiedene Producte ergeben. Wenn ihre Verschiedenheit aber darauf beruht, dass sie nicht einheitliche Substanzen, sondern Gemenge oder Verbindungen von Cellulose mit einer oxydirten Cellulose in verschiedenen Verhältnissen sind, werden beide Oxycellulosen bei dieser Behandlung dieselben Producte (wenn auch in verschiedenen Verhältnissen) geben, weil in diesem Falle nur der oxydirte Antheil mit dem Aetzkalk reagiren wird, und daneben ein Körper zurückbleiben muss, welcher nicht mehr die Reactionen und Eigenschaften der ursprünglichen Oxycellulose, sondern vielmehr die Eigenschaften der Cellulose hat.

II. Darstellung, Analysen und Eigenschaften verschiedener Oxycellulosen.

A) Oxycellulose aus Holz und Salpetersäure.

100 g Fichten-Sägespähne wurden mit 1 kg Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht und 200 ccm Wasser 6 Stunden lang in einer Retorte im Wasserbade erhitzt u. s. w. [1]).

Wir erhielten auf diese Weise nach dem Trocknen über concentrirter Schwefelsäure 29 g eines weissen Pulvers, bei dem sich unter dem Mikroskop noch ganz deutlich die faserige Structur des Holzes erkennen liess (Substanz A). Eine zweite Bereitung gab dieselben Resultate.

Bei einer neuen Bereitung, bei welcher die Salpetersäure nur 3 Stunden eingewirkt hatte, erhielten wir 38 g eines hübsch weissen Pulvers, welches unter dem Mikroskop die faserige Structur des Holzes noch deutlicher, als das vorige zeigte (Substanz B).

Beide Producte A) und B) reducirten Fehling'sche Lösung energisch beim Erwärmen und gaben bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine goldgelbe Flüssigkeit, welche ebenfalls reducirte. Im Mittel mehrerer, von v. Faber ausgeführter, gut

[1]) S. Lindsey und Tollens, Ann. d. Chem. 267, 366.

unter einander stimmender Analysen wurden folgende Zahlen [1]) erhalten:

Analysen von Substanz A) (6-stündige Oxydation) auf aschenfreie Substanz berechnet.

$C_{18}H_{28}O_{16}$. Ber. C 43.20, H 5.60, O 51.20, H:O 1:9.1.
$C_{18}H_{30}O_{16}$. » » 43.02, » 5.97, » 51.01, » 1:8.5.
Gef. » 42.67, 42.99, » 5.76, 5.69, » 51.57, 51.32, » 1:9.

Analysen von Substanz B) (3-stündige Oxydation).

$C_{24}H_{38}O_{21}$. Ber. C 43.50, H 5.74, O 50.76, H:O 1:8.8.
$C_{24}H_{40}O_{21}$. » » 43.37, » 6.02, » 50.61, » 1:8.4.
Gef. » 43.41, » 5.86, » 50.73, » 1:8.7.

Die Analysen der Oxycellulose A) (6-stündige Oxydation) stimmen somit

auf $C_{18}H_{28}O_{16} = 2\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$
oder $C_{18}H_{30}O_{16} = 2\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$.

Diejenigen der Oxycellulose B) (3-stündige Oxydation)

auf $C_{24}H_{38}O_{21} = 3\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$
oder $C_{24}H_{40}O_{21} = 3\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$.

Wie man sieht, ist ein Ueberschuss an Sauerstoff gegenüber dem Verhältniss 1:8 der Kohlenhydrate vorhanden, wie er stets in diesen Producten gefunden ist [2]).

Die etwas verschiedene Natur der Producte erklärt sich durch die Art der Herstellung. Bei 3-stündiger Einwirkung von Salpetersäure ist auf 3 Moleküle Cellulose 1 Molekül des Oxydationsproductes entstanden, bei 6-stündiger Einwirkung dagegen kommt schon auf 2 Moleküle Cellulose 1 Molekül des Oxydationsproductes.

Destillation mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht gab 6.93 und 6.99 pCt. Furfurol.

Verdünnte Schwefelsäure greift bei 100° wenig, bei 140° mehr an, und bildet gummiartige, Fehling'sche Lösung reducirende Stoffe, welche keine Pentosen-Reaction zeigen.

Langes Kochen mit kohlensaurem Calcium und Wasser bewirkte geringe Zersetzung.

B) Darstellung von Oxycellulose aus Baumwolle mittels Brom und kohlensaurem Calcium.

Zur ersten Bereitung wandten wir 100 g reine Baumwolle (Verbandwatte nach Prof. Bruns), 1½ L Wasser und successive 100 g Brom und 100 g kohlensaures Calcium an, bemerkten aber, dass trotz Schüttelns und Erwärmens die Oxydation sehr langsam vor sich ging

[1]) Sämmtliche Einzelzahlen der Analysen finden sich in der Dissertation.
[2]) Der Einfachheit wegen behalte ich das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff in den Kohlehydraten als 1:8 einstweilen bei, obgleich es eigentlich 1:7.94 ist. (T.)

und erst nach 6—7 Tagen die Baumwolle zu einem weissen Pulver zerfallen war.

Bei der zweiten Bereitung vermischten wir 250 g Baumwolle mit 4 L Wasser, 75 g kohlensaurem Calcium und 50 g Brom in einer grossen Schale und erwärmten am folgenden Tage auf dem Wasserbade unter gelindem Durcharbeiten, bis das Brom verschwunden und die Baumwolle einigermaassen zerfallen war, brachten dann die Masse mit noch 50 g Brom und 75 g kohlensaurem Calcium in einen grossen Rundkolben in die Schüttelmaschine und erwärmten am dritten Tage mit noch 50 g Brom und 75 g kohlensaurem Calcium.

So wurde eine breiige Masse erhalten, welche auf einer Nutsche abgesogen und durch Anrühren mit erst 80-procentigem, dann 95-procentigem Alkohol, Abpressen, Absaugen und Auswaschen schön weiss und pulverig wurde. Es zeigten sich unter dem Mikroskop zahllose zerfallene Faserstückchen.

Die Ausbeute betrug stets 85 — 88 pCt. der Baumwolle an lufttrockner Oxycellulose. Das Product ist unlöslich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak. Es reducirt Fehling'sche Lösung, giebt mit Chlorzink-Jod-Lösung eine blauviolette, mit Schiff's Reagens (Fuchsinschweflige Säure) bei längerem Stehen eine violette Färbung, und beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bildet sich eine goldgelbe Flüssigkeit, was charakteristisch für die Oxycellulose ist [1]).

Die Analysen gaben Zahlen, welche am besten zu der Formel

$$C_{12}H_{20}O_{11} = 2\,C_6H_{10}O_5 + O \text{ oder } C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6,$$

d. h. einer Verbindung von 1 Molekül Cellulose mit 1 Molekül einer oxydirten Cellulose, stimmen.

$C_{12}H_{20}O_{11}$.

Ber.	C 42.35,	H 5.88,	O 51.76,	H : O 1 : 8.8.			
Gef.	» 42.29, 42.01.	» 6.15, 6.10,	» 51.56, 51.89,	» 1 : 8.4, 1 : 8.5.			

Beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht hat eine Portion Oxycellulose 1.4 pCt. und eine andere im Mittel 1.85 pCt. Furfurol gegeben [2]).

C. Darstellung von Oxycellulose aus Baumwolle durch $2\frac{1}{2}$-stündiges Kochen mit Salpetersäure.

500 g reine Baumwolle wurden nach der Vorschrift von Cross und Bevan [3]) in einem Porzellantopfe mit ca. $3\frac{1}{2}$ L Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3 während $2\frac{1}{2}$ Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt.

---

[1]) Siehe auch Vignon (Bull. Soc. chim. [3] 19, 799); Cross und Bevan, S. 57.

[2]) Ueber Furfurol-Ausbeuten aus Oxycellulose s. Vignon (Bull. Soc. chim. [3] 21, 600.)

[3]) Chem. News 46, 63.

Während der Einwirkung entwichen sehr stark rothbraune Dämpfe. Nach dem Erkalten saugten wir die Masse in kleinen Portionen auf einer Nutsche ab und stellten das braungelbe Filtrat zur weiteren Untersuchung bei Seite (siehe später).

Die gallertartige Masse versetzten wir dann mit 80-procentigem Alkohol und pressten durch einen Beutel mittels einer Presse ab, zerrührten die fast trockne Masse in einer Porzellanschale mit 80-procentigem Alkohol, pressten wieder ab und wiederholten dies einige Male, um die Masse von Salpetersäure zu befreien. Dann zerrührten wir sie mit 96-procentigem Alkohol, wodurch sie die gallertartige Beschaffenheit gänzlich verlor, und saugten unter mehrmaligem Nachwaschen mit Alkohol, zuletzt mit Aether, ab.

Auf diese Weise erhielten wir ein ganz weisses Pulver, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein Gewicht von ca. 350 g = 70 pCt. der angewandten Baumwolle besass. Dieses Pulver zeigte gegenüber Fehling'scher Lösung beim Kochen wieder eine ziemlich starke Reduction.

Es löste sich weiter im Gegensatz zu der aus Baumwolle durch Oxydation mit Brom und kohlensaurem Calcium gewonnenen Cellulose in verdünnten Alkalien und verdünntem Ammoniak zu einer dicklichen Flüssigkeit, welche durch Säure wieder ausgefällt wurde, auf und verhielt sich also in dieser Hinsicht wie die aus Holz mit Salpetersäure gewonnene Oxycellulose. Wie alle Oxycellulosen gab auch diese beim Erwärmen mit Natronlauge eine goldgelbe reducirende Flüssigkeit.

Bei gegen 100° getrocknet gab sie folgende Zahlen:

$C_{30}H_{48}O_{26}$.	Ber. C 48.69,	H 5.83,	O 50.49,	H : O	1 : 8.7.
$C_{30}H_{50}O_{26}$.	» » 48.58,	» 6.05,	» 50.42,	»	1 : 8.3.
	Gef. » 48.59,	» 6.05,	» 50.36,	»	1 : 8.3.

Diese Zahlen stimmen am besten zu denen einer Verbindung von 4 Mol. Cellulose mit einem Mol. $C_6H_8O_6$. Destillation mit Salzsäure gab 2.3 pCt. Furfurol.

D) Weiteres 1½-stündiges Kochen von Oxycellulose mit Salpetersäure.

Um zu constatiren, welchen Einfluss weitergehende Oxydation auf die Elementarzusammensetzung der dadurch erhaltenen Producte haben würde, kochten wir 30 g der obigen Oxycellulose mit 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3 weitere 1½ Stunden lang. Das dadurch erhaltene Product war so gallertartig geworden, dass durch Absaugen die Flüssigkeit nicht zu entfernen und hier nur Pressen durch einen Beutel möglich war.

Nach dem Reinigen auf die schon oben beschriebene Weise erhielten wir an schwefelsäure-trockner Substanz gegen 10 g oder 1/3 der angewandten Oxycellulose.

Diese durch 4-stündiges (2 1/2 + 1 1/2) Kochen von Baumwolle mit Salpetersäure erhaltene Oxycellulose löste sich schnell und fast vollkommen in verdünnten Alkalien und in Ammoniak auf, gab beim Kochen mit verdünnter Natronlauge die gelbe Reaction, reducirte Fehling'sche Lösung noch stärker, als die oben beschriebene Substanz und gab, bei gegen 100° getrocknet, folgende Zahlen:

$C_{24}H_{38}O_{21}$.	Ber.	C 43.50,	H 5.74,	O 50.76,	H : O	1 : 8.4.
$C_{24}H_{40}O_{21}$.	»	» 43.37,	» 6.03,	» 50.60,	»	1 : 8.8.
	Gef.	» 43.35,	» 5.89,	» 50.76,	»	1 : 8.4.

($C_{24}H_{38}O_{21} = 3\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$).

Da 2 1/2-stündiges Erhitzen der Baumwolle mit Salpetersäure eine Oxycellulose mit C 43.58, H 6.05, O 50.36, H : O 1 : 8.3 gegeben hatte, ist zu sehen, dass das Maass der Oxydation abhängig ist von der Zeit der Oxydations-Einwirkung. Während durch 2 1/2-stündiges Kochen der Baumwolle mit Salpetersäure eine Oxycellulose erhalten wird, in welcher das Verhältniss von Cellulose zu dem oxydirten Product = 4 : 1 ist, bekommt man durch 4-stündiges Kochen eine Oxycellulose, in welcher das obengenannte Verhältniss = 3 : 1 ist.

Die Löslichkeit in verdünnten Alkalien und in Ammoniak, sowie auch das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung nehmen mit dem Grade der Oxydation zu. Destillation mit Salzsäure gab 3.2 pCt. Furfurol.

III. Bei den Darstellungen der Oxycellulosen erhaltene lösliche Nebenproducte.

A) Filtrate von der mit Brom und kohlensaurem Calcium aus Baumwolle erhaltenen Oxycellulose.

Das alkalisch reagirende Filtrat wurde auf 1/2 L abgedampft und filtrirt, worauf Alkohol einen gallertartigen Niederschlag fällte, welcher durch Digeriren mit Alkohol compacter und absaugbar wurde.

Jetzt erwies sich der Körper als Calciumsalz; da er nur sehr schwer in kochendem Wasser, leicht dagegen in Säuren löslich war, wurde er in Wasser mit sehr wenig Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Ammoniak vorsichtig wieder gefällt. So bildete er ein trocknes weisses Pulver, welches über Schwefelsäure bewahrt, nach den Analysen, welche man in der Dissertation nachsehen möge, die Zusammensetzung des zuckersauren Calciums, $C_6H_8O_8 . Ca + H_2O$ besass.

Aus diesem Salze wurde durch Ausfällen des Calciums mit Oxalsäure, Sättigen der Hälfte der freien Säure mit kohlensaurem Kalium und Zusatz der anderen Hälfte das saure Kaliumsalz hergestellt, welches die Form des sauren zuckersauren Kaliums besass.

Das Silbersalz wurde aus einer anderen Menge der freien Säure durch Sättigen mit Ammoniak und Zusatz von Silbernitrat als zuerst milchiger, sich dann ballender und pulverig werdender Niederschlag von der Zusammensetzung des zuckersauren Silbers, $C_6H_8O_8 . Ag_2$, erhalten.

Hiernach ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass beim Oxydiren der Baumwolle mit Brom und kohlensaurem Calcium etwas Zuckersäure entsteht, und dies um so weniger, da Herzfeld[1]) aus Dextrin, Maltose und Glucose durch Oxydation mit Brom neben Gluconsäure auch Zuckersäure erhalten hat.

B) Filtrate von der aus Baumwolle durch $2^1/_2$-stündiges Kochen mit Salpetersäure erhaltenen Oxycellulose.

In diesen Filtraten sind verschiedene Säuren enthalten, welche durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk, Eindampfen und Fällen mit Alkohol als Calciumsalze gewonnen wurden.

Wir erhielten ein Calciumsalz, $C_4H_4O_6 . Ca + 2H_2O$, und ein Magnesiumsalz, $C_4H_4O_6 . Mg + H_2O$ oder $1^1/_2\, H_2O$, welche also die Formeln von weinsauren Salzen besitzen, und ein Silbersalz, $C_5H_6O_7Ag_2$.

Indem wir hinsichtlich der Analysen dieser Salze auf die Dissertation verweisen, fügen wir hinzu, dass die Bildung der obigen Säuren bei der Oxydation der Cellulose mit Salpetersäure genau analog der Bildung von Mesoweinsäure aus anderen Kohlenhydraten ist.

IV. Kochung der Oxycellulosen mit Kalk.

A) Untersuchung der löslichen Producte.

Um womöglich die Oxycellulosen in ihre Bestandtheile zu zerlegen, haben wir sie mit Wasser und Kalk gekocht, welcher die Cellulose wenig angreift.

1. Oxycellulose aus Holz und Salpetersäure.

4 g Oxycellulose wurden mit 1 g reinem Aetzkalk und 50 ccm Wasser ungefähr $2^1/_2$ Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei die Flüssigkeit allmählig dunkelgelb wurde, und darauf ein dunkelgelb gefärbtes Filtrat (a) und einen Rest (b) lieferte.

Das mit Kohlensäure gesättigte, dann mit Blutkohle gekochte Filtrat a lieferte einen allmählich krystallisirenden Syrup, der sich ebenso verhielt wie die beim Kochen von Baumwolle-Oxycellulose mit Kalk erhaltenen Syrupe, aus denen Isosaccharin isolirt worden ist (s. u.). Ueber den ungelöst gebliebenen Rest s. u.

[1]) Ann. d. Chem. 220, 352 ff.

2. Oxycellulose aus Baumwolle, Brom und kohlensaurem Calcium.

Nach einigen Vorversuchen mit geringen Mengen, kochten wir in einem Glasballon mit Rückflusskühler im Wasserbade 210 g der obigen Oxycellulose, 1½ L Wasser und 35 g frisch geglühten Kalk ca. 10 Stunden lang, wobei braune Färbung und Kleistergeruch auftraten.

Das abgesaugte Filtrat wurde auf ca. 500 ccm eingeengt, mit Kohlensäure gesättigt, mit Blutkohle gekocht und das helle Filtrat weiter concentrirt. Beim Abkühlen wurde die Flüssigkeit durch ein sich ausscheidendes Salz, welches sich unter dem Mikroskop als kleine Nädelchen zeigte, milchig und nach einem Tage und häufigem Durchrühren war die Flüssigkeit in einen Brei von weissen, nicht in kaltem und sehr wenig in heissem Wasser löslichen Krystallen verwandelt.

Nach Zusatz von etwas Wasser wurde abgesogen. Die Krystalle wurden durch längeres Kochen mit viel Wasser in Lösung gebracht und schieden sich nach dem Eindampfen in feinen mikroskopischen Nädelchen wieder ab, welche nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether folgende Zahlen gaben:

$(C_6H_{11}O_6)_2Ca$. Ber. C 36.18, H 5.53, O 48.24, Ca 10.05.
Gef. » 35.69, » 5.50, » 48.32, » 10.49.

Hiernach gehört das Calciumsalz einer einbasischen Säure, $C_6H_{12}O_6$, welche sich (s. u.) als Isosaccharinsäure erwiesen hat, an.

Aus den eingedunsteten Mutterlaugen und Waschwässern dieses Salzes liessen sich keine Krystalle mehr gewinnen, der Syrup gab aber beim Zusatz von Alkohol ein klebriges, mit absolutem Alkohol und Aether zu Pulver werdendes Salz der folgenden Zusammensetzung:

$(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$. Ber. C 30.57, H 5.73, O 50.96, Ca 12.74, H_2O 11.46.
Gef. » 30.71, » 5.79, » 50.49, » 13.01, » 11.31.

Das obige Salz gehört also einer einbasischen Säure, $C_4H_8O_4$, an (s. u.), welche wohl identisch ist mit der weiter unten beschriebenen Dioxybuttersäure.

3. Oxycellulose aus Baumwolle und Salpetersäure.

a) Gewinnung von Isosaccharin.

Als 200 g durch 2½-stündiges Erhitzen von Baumwolle mit Salpetersäure gewonnene Oxycellulose mit 35 g frisch gebranntem Kalk und 2½ L Wasser in einem geräumigen, mit Steigrohr versehenen Rundkolben 14 Stunden lang im Wasserbade gekocht wurden, zeigten sich dieselben Erscheinungen, wie bei den früheren ähnlichen Operationen.

Wir gewannen aus dem Filtrate der Kochung mit Wasser ein schwer lösliches Calciumsalz, welches nach dem Umkrystallisiren aus viel Wasser, worin das Salz sich nur beim Kochen löste, eine rein weisse, mehlige Krystallmasse bildete, welche über Schwefelsäure getrocknet wurde und ca. 8 g oder 4 pCt. der angewandten Oxycellulose ausmachte.

$(C_6H_{11}O_6)_2Ca$. Ber. C 36.18, H 5.53, O 48.24, Ca 10.05.
Gef. » 35.79, » 5.66, » — , » 10.56.
» » 35.73, » 5.53, » — , » 10.64.

Die nahe liegende Vermuthung, dass dies Salz isosaccharinsaures Calcium sei, suchten wir zuerst durch eine Löslichkeitsbestimmung zu prüfen. Wir fanden hierbei eine Löslichkeit von 1.19 Theilen in 100 Theilen Wasser, während Wehmer 0.88 pCt. und Cuisinier ca. 1 pCt. für die Löslichkeit des isosaccharinsauren Calciums angeben[1]). 4.298 g (= 3.8876 g der Säure oder 3.4989 g des Saccharins) wurden mit Wasser und der für das Calcium berechneten Menge Oxalsäure zu 100 ccm aufgefüllt, in einem mit langem Steigrohr versehenen Kolben im Wasserbade ca. $^3/_4$ Stunden lang erwärmt, filtrirt und im 400 mm-Rohr des Schmidt und Haensch'schen Quarzkeil-Halbschattenapparates polarisirt. Aus 20 Skalentheilen nach rechts folgt für die specifische Drehung der Saccharinsäure + 44.5° und diejenige des Saccharins + 49.4°.

Aus dem Calciumsalze erhielten wir durch quantitatives Ausfällen mit Oxalsäure unter Benutzung der Glasfaden-Tüpfelmethode die freie Säure. Das Filtrat wurde zum Syrup verdampft, und dieser verwandelte sich über Schwefelsäure in eine Krystallmasse. Aceton löste die Krystalle leicht unter Hinterlassung weniger Unreinigkeiten; die wieder erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; sie schmolzen bei 92—94° und lieferten die Zahlen der folgenden Analyse a; nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Blutkohle die Zahlen b.

$C_4H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17, O 49.38.
Gef. » a) 44.69, » 6.25, » —
b) 44.44, » 6.16, » —

Die Formel $C_6H_{10}O_5$ ist diejenige eines Lactons der Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, und bei einer Titrirung der Substanz erwies sie sich in der That als Lacton, denn 0.2066 g verlangten in der Kälte nur 0.35 ccm einer 0.08-Normalkalilauge, in der Wärme dagegen 15.25 ccm zur Sättigung. Hieraus folgt bei Annahme einer einbasischen Säure das Molekulargewicht 163, während $C_6H_{10}O_5 = 162$ ist.

Alles stimmt somit auf die Daten eines Saccharins, und dies kann nicht gut etwas anderes als das Isosaccharin sein, denn

[1]) Ann. d. Chem. 243, 323.

Metasaccharin und das eigentliche Saccharin schmelzen viel höher, geben löslichere Calciumsalze und drehen daher ganz anders, und Parasaccharin ist bis jetzt überhaupt nicht krystallinisch erhalten worden. Isosaccharin schmilzt dagegen bei 92° und giebt ein schwer lösliches Calciumsalz, aber es dreht etwas höher, als wir durch Polarisation der aus dem Calciumsalz mit Oxalsäure frei gemachten Saccharinsäure gefolgert haben, denn für Isosaccharin sind 62—63° angegeben, während wir 49.4° fanden. Dies ist jedoch ohne Bedeutung, weil unsere Art des Operirens, d. h. Polarisation des Salzes unter Zusatz von Säure häufig andere Zahlen giebt, als die Polarisation des Lactons selbst[1]).

Dafür, dass unsere Substanz nicht etwa gewöhnliches Saccharin ist, spricht weiter der Umstand, dass wir auf Zusatz von Jod und Natron zu der gelösten Substanz zwar etwas Jodoformgeruch, aber keine Jodoformkrystalle erhielten, denn Substanzen, welche die Methylgruppe enthalten (zu welchen das gewöhnliche Saccharin[2]), aber nicht das Isosaccharin gehören), geben Abscheidung von Jodoformkrystallen.

b) Untersuchung der Mutterlauge des isosaccharinsauren Calciums. Gewinnung von Salzen der Dioxybuttersäure.

Calciumsalz. Das Filtrat vom isosaccharinsaurem Calcium dampften wir bis zum dünnen Syrup ein. Als sich nach mehreren Tagen keine Spur von Krystallisation zeigte, wurde etwa die Hälfte des Syrups mit 96-procentigem Alkohol ausgefällt, wodurch wir nach dem Absaugen des Niederschlages und dem Reinigen desselben durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol ca. 5 g einer weissen amorphen Masse erhielten, welche an der Luft gummiartig wurde, über Schwefelsäure jedoch trocken blieb.

$(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$. Ber. C 30.57, H 5.73, O 50.96, Ca 12.74, H_2O 11.46.
Gef. » 30.80, » 5.74, » — » 13.11. » 11.00.

Hiernach scheint das Calciumsalz einer einbasischen Säure, $C_4H_8O_4$, d. h. einer Dioxybuttersäure, $C_4H_6(OH)_2O_2$, vorzuliegen.

Zinksalz. Von der anderen Hälfte des obigen Syrups wurde, nach dem Ausfällen des Calciums mit Oxalsäure, die eine Hälfte unter Aufkochen mit Zinkoxyd gesättigt. Das Filtrat wurde bis zum Syrup eingedampft, welcher aber auch nach mehreren Tagen keine Spur von Krystallen zeigte.

[1]) Für die specifische Drehung des freien Isosaccharins aus mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure hergestellter Oxycellulose hat J. Sack vor Kurzem + 59.8° gefunden. T.

[2]) Hermann und Tollens, diese Berichte 18, 1333.

Es wurde deshalb das Zinksalz mit Alkohol ausgefällt, und nach dem Reinigen mit Alkohol auf die übliche Weise circa 3 g einer weissen, amorphen, hygroskopischen Masse, welche über Schwefelsäure bewahrt wurde, erhalten.

$(C_4H_7O_4)_2Zn$. Ber. C 31.68, H 4.62, O 42.24, Zn 21.45.
Gef. » 31.42, 31.36, » 4.90, 4.97, » — » 21.38, 21.31.

Diese Zahlen stimmen mit den von dem Zinksalz der Dioxybuttersäure geforderten überein.

Bleisalz. Es wurde auf analoge Weise mit Bleiweiss hergestellt und ist amorph.

$(C_4H_7O_4)_2Pb$. Ber. C 21.60, H 3.15, O 28.80, Pb 46.46.
Gef. » 21.68, » 3.27, » — » 46.18.

Das Cadmiumsalz erhielten wir auf analoge Weise mittels Cadmiumcarbonat, es hat ähnliche Eigenschaften.

$(C_4H_7O_4)_2Cd + 2H_2O$.
Ber. C 24.87, H 4.66, O 41.45, Cd 29.01, H_2O 9.32.
Gef. » 25.08, 24.90, » 4.63, 4.70, » — » 28.93, 29.09, » 9.28.

Folglich leiten sich alle Salze von einer Di-Hydroxy-Buttersäure, $C_4H_8O_4$, ab.

Beim abwechselnden Behandeln der Säure mit Jod-Jodkalium-Lösung und Natronlösung in der Wärme traten bald Jodoformgeruch und ein gelber Niederschlag auf, welcher sich unter dem Mikroskop als die charakteristischen Sechsecke des Jodoforms erwies. Hieraus kann man folgern, dass die Säure Methyl neben einer oxydirbaren Gruppe enthält und

$CH_3.CH(OH).CH(OH).COOH$ oder $\begin{matrix}CH_3\\CH_2(OH)\end{matrix}\!\!>\!C(OH).COOH$ ist.

Die Säure ist optisch-activ und zeigte, als auf die beim Isosaccharin beschriebene Weise das Calciumsalz mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt und polarisirt wurde, bald nach der Auflösung eine specifische Drehung $= -2.6^0$, nach 2 Tagen dagegen $= +13.7^0$.

B. Untersuchung des nicht in Kalkwasser löslichen Productes.

a) Oxycellulose aus Baumwolle und Salpetersäure.

Nach der Digestion mit verdünnter Salzsäure und dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether betrug der von 210 g Oxycellulose gebliebene Rückstand 170 g, und das weisse Pulver besass nahezu die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Cellulose.

$C_6H_{10}O_5$.
Ber. C 44.44, H 6.17, O 49.39, H:O 1:8.0.
Gef. » 43.88, 43.92, » 6.16, 6.16, » 49.96, 49.92, » 1:8.1, 1:8.1
(auf aschenfreie Substanz berechnet).

Das Product reducirte nicht mehr Fehling'sche Lösung, löste sich nicht mehr in verdünnten Alkalien und in Ammoniak, gab beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge nicht mehr die charakteristische goldgelbe Flüssigkeit, lieferte beim Destilliren mit Salzsäure nur 0.7 pCt. Furfurol und gab mit Chlorzinkjodlösung die bekannte violetblaue Färbung der Cellulose.

b) Oxycellulose aus Holz und Salpetersäure.

Der Rückstand von der Kochung dieser Oxycellulose mit Kalk erwies sich nach dem Digeriren mit verdünnter Salzsäure und dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether etc. der Cellulose sehr nahestehend (s. u.). Von dieser »Cellulose« wurden bei $2^1/_2$-stündigem Kochen der Oxycellulose mit Kalk und Wasser $3^1/_2$ g, bei 8-stündigem Kochen 3 g erhalten.

Die Analyse gab Folgendes:

A. $2^1/_2$ Stdn. mit CaO erwärmt. Gef. C 43.03, H 5.71, O 51.26, H_2O 1 : 9.
B. 8 » » » » » 43.87, » 5.99, » 50.14, » 1 : 8.4.
Ursprüngliche Oxycellulose besass » 42.67, » 5.76, » 51.57, » 1 : 9.

Das Product A reduzirte nur noch in sehr geringem Masse Fehling'sche Lösung und das Product B durchaus nicht mehr. Das Product B war unlöslich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak, und beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge gab es nicht mehr die charakteristische goldgelbe Flüssigkeit.

V. Schlussfolgerungen.

Die beim Oxydiren der Cellulose entstehenden Oxycellulosen enthalten neben Cellulose eine Substanz, welche 1 Atom Sauerstoff mehr, als die Cellulose selbst besitzt.

Dieser Substanz müsste eigentlich der Name Oxycellulose zukommen; da der letztere aber für die beschriebenen Oxydationsproducte der Cellulose eingebürgert ist, muss statt seiner ein anderer Name gewählt werden, und als solchen schlagen wir den Ausdruck »Celloxin« vor.

Ob dem Celloxin die Formel $C_6H_{10}O_6$ oder, wie es wahrscheinlicher ist, $C_6H_8O_6$ (d. h. die Formel des Glucuronsäure-Lactons) zukommt, ist aus den Analysen der Oxycellulosen nicht mit Sicherheit zu entnehmen[1]).

Je nach der Art und dem Grade der Oxydation der Cellulose ist in den Oxycellulosen auf je 1 bis 4 Cellulose-Gruppen, $C_6H_{10}O_5$,

[1]) Nastjukoff u. A. giebt die Formel $C_6H_{10}O_6$ (s. Gross und Bevan, an outline etc., S. 61), Vignon (Bull. Soc. chim. (3) 21, S. 599) dagegen $C_6H_8O_6$.

eine Celloxin-Gruppe vorhanden, und je nach der Art der Oxydation haben die Oxycellulosen etwas verschiedene Eigenschaften.

Alles spricht dafür, dass in den Oxycellulosen Cellulose und Celloxin in chemischer Verbindung vereinigt sind.

Das Celloxin selbst hat nicht isolirt werden können; beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser wird es gelöst unter Bildung von Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure; Cellulose bleibt hierbei ungelöst.

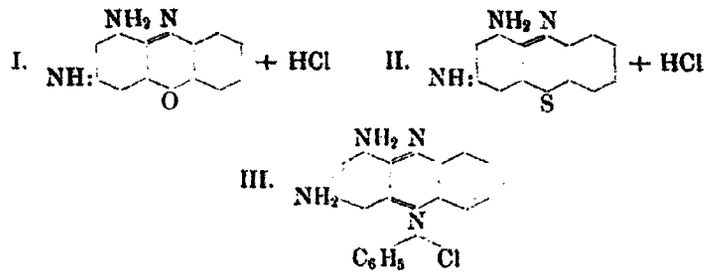
Als Nebenproducte der Oxydation der Cellulose mit Salpetersäure sind Zuckersäure und Säuren mit 5 oder 4 Atomen Sauerstoff isolirt worden.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

408. F. Kehrmann: Ueber die Constitution der Oxazin-Farbstoffe und den vierwerthigen Sauerstoff.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

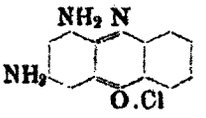
Eine Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der drei folgenden Farbstoffe,



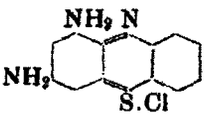
(die Formeln entsprechen der bisherigen Auffassungsweise), welche ich gemeinsam mit den HHrn. Schild, Thomas und Kramer dargestellt habe, ergab eine derartig weitgehende Aehnlichkeit derselben unter einander, dass die Schlussfolgerung nicht abzuweisen ist, vorstehende Formelbilder seien zur Versinnlichung dieser Beziehungen durchaus ungeeignet. Denn danach wären das Oxazin- und Thiazin-Derivat (F. I und II) Parachinonimide, während No. III einen orthochinoïden Azoniumkörper vorstellt. Nun kann aber heute für die Azonium-Verbindung keine andere als Formel III ernstlich in Betracht kommen. Man steht also vor einem Dilemma, dessen Be-

seitigung mittels der auf den ersten Blick gewagt scheinenden Voraussetzung gelingt, dass in den Körpern der Oxazin- und Thiazin-Klasse (F. I und II) der Schwefel resp. der Sauerstoff vierwerthig functioniren und gleichzeitig ausgeprägt basische Eigenschaften annehmen könne. Unter dieser Voraussetzung kann man nun die drei, in Wirklichkeit ganz sicher analog gebauten Substanzen nun auch mit übereinstimmenden Constitutionsformeln ausstatten, nämlich den folgenden:

IV.



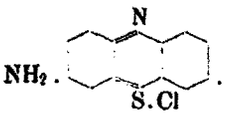
V.

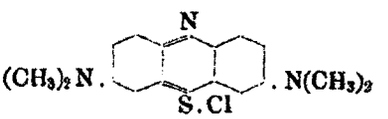


VI.



Während ich bereits früher[1]) darauf hingewiesen habe, dass sich die Eigenschaften der Thiazin-Farbstoffe, insbesondere ihre Aehnlichkeit mit den Safraninen und Aposafraninen, am besten durch Formeln wie die folgenden für Lauth'sches Violet und Methylenblau,



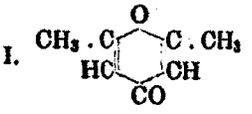


zum Ausdruck bringen lassen, habe ich damals den weiteren Schritt, auch den Oxazin-Farbstoffen analoge Constitutionsformeln zu ertheilen, nicht zu thun gewagt. Die hierzu nothwendige Annahme der Existenz einer basischen Gruppe $:\dot{O}.\,\dot{O}H$ resp. $:\dot{O}.\,\dot{C}l$ kam mir damals noch sehr unwahrscheinlich vor. Inzwischen hat sich jedoch mehrfach Gelegenheit geboten, ähnlich gebaute Repräsentanten der in Betracht kommenden drei Körperklassen mit einander zu vergleichen, was die Ueberzeugung von deren constitutioneller Zusammengehörigkeit mehr und mehr befestigt hat. Die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs wurde immer wahrscheinlicher, und eine kürzlich erschienene Mittheilung zweier englischer Forscher, J. N. Collie und Th. Tickle[2]), von der ich gleich sprechen will, hat dieselbe fast zur Gewissheit er-

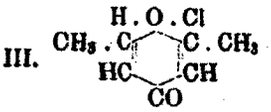
[1]) Diese Berichte 30, 1571.

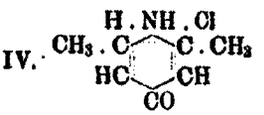
[2]) Journ. Chem. Soc. 1899, 710.

hoben. Die Genannten haben nämlich die wichtige Thatsache festgestellt, dass Dimethylpyron (I) ganz ähnlich wie Dimethylpyridon (II)









in wässriger Lösung mit den verschiedensten Säuren krystallisirbare Salze bildet und erklären dieses durch die Annahme eines dem Ammonium-Stickstoff entsprechenden vierwerthigen Sauerstoffatoms, welches sie »Oxonium« nennen, entsprechend vorstehender Formel III des Dimethylpyronchlorhydrats.

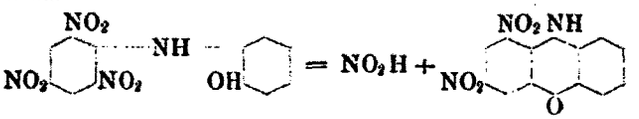
Ich stehe heute nicht mehr an, die Theorie der englischen Forscher zu acceptiren, da sich dieselbe für die Erklärung der Oxazinkörper werthvoll erweist. Danach würde der »Azoxonium«-Sauerstoff der Oxazin-Farbstoffe zu dem Oxonium-Sauerstoff der HHrn. Collie und Tickle in dem Verhältniss des Azonium- zum Ammonium-Stickstoff stehen.

Experimenteller Theil.

I. Ueber Diaminophenazoxonium-Salze.

Nach Versuchen gemeinsam mit Hrn. P. Thomas ausgeführt.

Nach einer Entdeckung von G. S. Turpin[1]) verwandelt sich das aus Pikrylchlorid und Orthoaminophenol entstehende Pikrylaminophenol sehr leicht unter Abspaltung von Salpetrigsäure und Ringschliessung entsprechend folgender Gleichung in Dinitrophenoxazin um.



Wir haben nun dieses Product durch Reduction in das entsprechende Diaminophenoxazin und dieses durch Oxydation in Salze des Diaminophenazoxoniums übergeführt. Zur Darstellung des Diaminophenoxazins wurden 30 g Nitrokörper mit etwas mehr, als der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen war. Nach dem Abdestilliren des Alkohols erstarrt die Flüssigkeit

[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, I, 714.

zum Krystallbrei, welcher nach dem Abkühlen abgesaugt und durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Ausfällen mit Salzsäure rein erhalten wurde. Der so erhaltene Körper ist ein Zinndoppelsalz und bildet graugelbe, concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet und dann analysirt wurden.

$(C_{12}H_{12}N_3OCl)_2 + SnCl_4 + 6H_2O$. Ber. C 33.22, H 4.20, N 9.70.
Gef. » 33.37, » 5.06, » 11.09.

Das Salz verändert sich leicht durch Oxydation an der Luft, woraus sich die nicht genauen Resultate erklären dürften. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die fast farblose, wässrige Lösung zersetzt sich leicht unter Ausscheidung von Zinnhydroxyd und färbt sich durch Oxydation bald dunkelbraun.

Zur Darstellung des Oxydationsproductes, welches uns hauptsächlich interessirte, haben wir die wässrige Lösung des Doppelsalzes mit etwas mehr, als der zur Fällung des Zinns ausreichenden Menge wässriger Natriumacetatlösung versetzt, filtrirt und Luft durch das Filtrat gesaugt. Letzteres färbt sich zunächst violet in Folge Bildung eines chinhydronartigen Zwischenproductes und schliesslich intensiv grünbraun. Auf Zusatz von festem Bromnatrium zu dieser Lösung fällt das Bromid des Oxydationsproductes ziemlich vollständig aus. Dasselbe wird abgesaugt und zwei Mal aus heissem Wasser, worin es sich ohne Zersetzung leicht löst, umkrystallisirt. Man erhält so pechschwarze, glänzende, blättrige Krystalle, welche — bei 110° getrocknet — analysirt wurden.

$C_{12}H_{10}N_3OBr$. Ber. C 49.31, H 3.42, Br 27.39, N 14.38.
Gef. » 48.33, » 3.90, » 27.40, » 13.68.

Die Eigenschaften dieses Salzes sind nun sehr bemerkenswerth. In Wasser löst sich dasselbe ohne Hydrolyse, da die Lösung durch Schütteln mit Aether an diesen nichts abgiebt. Die wässrige Lösung ist grünlich-braun gefärbt und schmeckt deutlich bitter. Auch nach Zusatz von Natriumacetat färbt sich der Aether nicht, woraus hervorgeht, dass auch das Acetat in wässriger Lösung ohne Hydrolyse besteht. Ja sogar die mit Ammoniumcarbonat versetzte Lösung verändert die Farbe nicht und giebt an Aether nichts ab. Demnach ist auch das Carbonat in wässriger Lösung beständig. Erst auf Zusatz von Natriumcarbonat und noch mehr nach dem Hinzufügen von Natronlauge wird die Lösung gelbbraun, und Aether nimmt nunmehr die Base mit rothgelber Farbe auf. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser gelbbraun und durch Neutralisiren grünbraun wird.

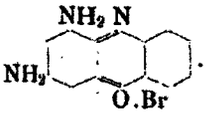
Mit Platinchlorid, Jodkalium, Kaliumbichromat u. s. w. entstehen in Wasser schwerlösliche, dunkelbraune, krystallinische Niederschläge. Das Bichromat gab nach dem Trocknen bei 110°:

$(C_{12}H_{10}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 23.75. Gef. Cr_2O_3 23.74.

Aus vorstehender Beschreibung geht hervor, dass der Körper die Gruppen-Eigenschaften der Thionin- und Azonium-Farbstoffe aufweist und einen stark basischen Complex enthält. Dass die Aminogruppen dieses nicht sind, ist nach unseren heutigen Kenntnissen sicher und geht zum Ueberfluss noch aus der Thatsache hervor, dass der ausgeprägte Salzcharakter des Bromids auch nach dem Acetyliren beider Aminogruppen erhalten bleibt, wie inzwischen ausgeführte, jedoch noch nicht abgeschlossene Versuche ergeben haben. Das diacetylirte Bromid ist in Wasser ohne Hydrolyse löslich.

Ferner wurde das Absorptionsspectrum des Bromids mit demjenigen des weiter unten beschriebenen analogen Isothionins und Isosafranins verglichen und für alle drei Fälle eine recht weitgehende Uebereinstimmung des Gesammtcharakters derselben constatirt[1]).

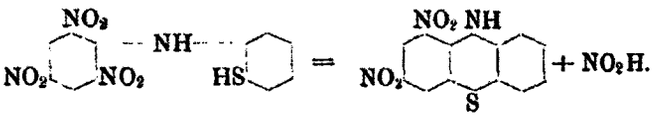
Mit Rücksicht auf die mitgetheilten Thatsachen und die Ergebnisse der erwähnten Arbeit von Collie und Tickle nehmen wir keinen Anstand, den Körper als Diaminophenazoxoniumbromid aufzufassen und denselben damit mit den Thioninen und Safraninen in eine Reihe zu stellen. Die Substanz erhält demnach die folgende Constitutionsformel:



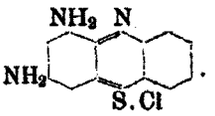
II. Ueber Dinitrophenthiazin und ein Isomeres des Lauth'schen Violets.

Nach Versuchen gemeinsam mit Hrn. L. Schild.

Die Einwirkung von Orthoaminothiophenol auf Pikrylchlorid liefert ein ziemlich beständiges Pikrylaminothiophenol, welches sich durch Erwärmen mit Alkohol und etwa der doppelten theoretischen Menge Natronlauge entsprechend folgender Gleichung in Dinitrophenthiazin umwandelt:



Letzteres geht durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in Diaminophenthiazin und dieses durch Oxydation in ein Isomeres des Thionins oder Lauth'schen Violets über:



[1]) Vergleiche die Zusammenstellung am Schlusse der Arbeit.

Dieser lauchgrüne Farbstoff ist in allen Stücken ein Ebenbild des unter Abschnitt I beschriebenen Oxonium-Körpers. Wir fassen denselben daher als Diaminophenazthioniumchlorid auf.

Sein Leuko-derivat, nämlich das Diaminophenthiazin, lässt sich acetyliren und das Acetyl-Derivat geht durch Oxydation in ein ebenfalls noch stark basisches Acetyl-isothionin über. Sonstige Umwandlungen der erwähnten Substanzen sollen später beschrieben werden.

Zur Darstellung des Pikrylaminothiophenols wurden zur alkoholischen, etwas abgekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid zunächst 1 Mol.-Gew. Orthoaminothiophenolchlorhydrat und dann sofort 2 Mol.-Gew. Natriumacetat in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt. Der fast sofort und sehr vollständig ausfallende Niederschlag des Pikrylderivats, ein orangegelbes Krystallpulver, wurde nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser nach Verlauf einer Viertelstunde abgesaugt. Die Ausbeute ist dann so gut wie quantitativ.

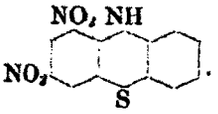
Zum Zwecke der Umwandlung in Dinitrophenthiazin wurde der Niederschlag in Alkohol suspendirt (auf 10 g etwa 50 ccm Alkohol), und mit der zwei Mol.-Gew. entsprechenden Menge Aetznatron-Lösung vermischt, wobei nach dem Umschütteln fast Alles mit dunkelrother Farbe in Lösung ging. Man erwärmte nun fast zum Sieden, wobei die Flüssigkeit blauviolet wurde und binnen Kurzem zum dicken Krystallbrei des Thiazinkörpers erstarrte. Nach dem Abkühlen und Zugabe von 50 ccm Wasser saugte man den Niederschlag ab und wusch mit kaltem Alkohol gut aus. Der so erhaltene Körper ist für Zwecke weiterer Umwandlung genügend rein. Zur Analyse krystallisirt man denselben einmal aus viel siedendem Alkohol um, woraus prächtige, zolllange, dunkelrothbraune, metallisch grün-glänzende Nadeln erhalten werden, welche bei 110—120° getrocknet wurden.

$C_{12}H_7N_3O_4S$. Ber. C 49.83, H 2.42, N 14.53.
Gef. » 50.05, » 3.10, » 14.80.

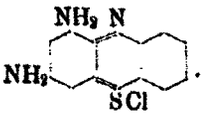
In Wasser ist die Substanz unlöslich, in Alkohol und noch besser in Eisessig mit dunkelbraunrother Farbe löslich. Natronlauge färbt die alkoholische Lösung blauviolet, indem ein sehr unbeständiges Salz entsteht, welches auf Wasserzusatz vollkommen zerfällt.

Genau das gleiche Verhalten zeigt übrigens auch das analoge, von Turpin beschriebene Oxazin-Derivat, jedoch ist dessen alkoholisch-alkalische Lösung weit mehr rothstichig. Englische Schwefelsäure löst mit bräunlich rosarother Farbe; durch Verdünnen mit Wasser fallen braune Flocken aus.

Nach Bildung, Eigenschaften und Analyse kommt dem Körper die folgende Constitutionsformel zu:



Durch Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht das Zinndoppelsalz des Diaminophenthiazins. Dasselbe wurde genau so dargestellt, isolirt und gereinigt, wie das beschriebene Oxazin-Derivat. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht und fast farblos lösliche, graugelbe Nadeln, welche sich in Lösung langsam schon an der Luft, rascher mit Hülfe von Eisenchlorid, zum zugehörigen Farbstoff oxydiren.

Diaminophenazthioniumchlorid, 

Die concentrirte wässrige Lösung des gereinigten Leukokörpers wird tropfenweise unter Umschütteln mit einer klar filtrirten, concentrirten, wässrigen Eisenchlorid-Lösung versetzt, bis keine Zunahme der Anfangs ölförmigen, bald in glänzende Krystalle übergehenden Ausscheidung mehr erfolgt. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit etwas Kochsalz-Lösung gewaschen, dann in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat tropfenweise mit Salzsäure versetzt, wodurch der reine Farbstoff in dunkelrothbraunen, metallisch grün glänzenden, langen Nadeln auskrystallisirt. Diese Krystalle wurden nach dem Absaugen und Trocknen bei 110° analysirt.

$C_{12}H_{10}N_3SCl + H_2O$. Ber. Cl 12.61, N 14.92.
Gef. » 12.49, » 14.94.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Chlorids als schwarzgrünes, in Wasser fast unlösliches Pulver aus.

$(C_{12}H_{10}N_3SCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.56. Gef. Pt 22.80.

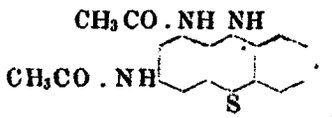
Das Bichromat ist ebenfalls in Wasser fast unlöslich und gleicht dem Platindoppelsalz.

$(C_{12}H_{10}N_3S)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 15.47. Gef. Cr 15.42.

Das wasserhaltige Chlorid bildet, aus Wasser mit verdünnter Salzsäure zur Ausscheidung gebracht, centimeterlange, bei durchfallendem Licht dunkelrothbraune, bei auffallendem dunkelgrün aussehende Krystalle und löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit olivengrüner bis lauchgrüner Farbe. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist purpurroth und wird beim Verdünnen mit Wasser zunächst grünblau und dann olivengrün. Während Carbonate in der wässrigen Lösung des Chlorids keine Veränderung hervorbringen (Aether nimmt beim Schütteln nichts auf), wird dieselbe auf Zusatz von Natronlauge orangegelb, und die freigewordene Base wird von Aether vollständig mit orangegelber Farbe aufgenommen, indem sich die wässrige Lö-

sung entfärbt. Schüttelt man die gelbe ätherische Lösung nun mit Ammoniumcarbonat-Lösung, so wird der Aether entfärbt und die wässrige Schicht wird olivengrün, indem der Farbstoff vollständig in das Carbonat übergeführt wird. Auch durch Einleiten von gasförmiger Kohlensäure wird der Aether entfärbt, indem das Carbonat sich krystallinisch ausscheidet. Diese Versuche beweisen das Vorhandensein einer sehr starken Base, deren Carbonat in Wasser fast ohne Hydrolyse löslich ist.

Diacetaminophenthiazin,



Gut gereinigtes, scharf getrocknetes und gepulvertes Zinndoppelsalz wird mit entwässertem gepulvertem Natriumacetat gemischt, mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass ein dünner Brei resultirt und unter gutem Mischen eben zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, nach 12-ständigem Stehen der Niederschlag abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. So dargestellt, bildet das Diacetylderivat grünlich-gelbe Nadeln, welche in Wasser unlöslich, ziemlich gut dagegen in Alkohol und Eisessig löslich sind. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_{15}N_3O_2S$. Ber. C 61.34, H 4.79, N 13.41.
Gef. » 61.78, » 5.42, » 13.12.

Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe sofort rein grün und scheidet nach einigen Augenblicken einen in Alkohol schwer löslichen Niederschlag eines Oxydations-Productes aus, von welchem später eingehend die Rede sein wird.

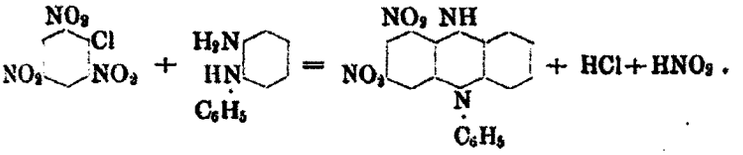
III. Ueber Iso-Phenosafranin.

(Nach gemeinsam mit Hrn. Kramer ausgeführten Versuchen.)

Wie wir gesehen haben, erinnern die beiden vorstehend beschriebenen Vertreter der Oxazin- und Thiazin-Klasse im ganzen Verhalten sehr an die Safranine. Es schien daher zu Vergleichszwecken interessant und von Wichtigkeit, eine möglichst ähnlich constituirte Azonium-Verbindung kennen zu lernen. Eine solche Verbindung, ein Isomeres des Phenosafranins, haben wir nun in ganz analoger Weise darstellen können, wie die Oxazin- und Thiazin-Verbindung, nämlich durch Reduction und darauf folgende Oxydation des vor längerer Zeit von dem Einen von uns und Messinger[1]) aus Pikrylchlorid und

[1]) Diese Berichte, 26, 2375.

Phenyl-*o*-phenylendiamin entsprechend nachstehendem Schema erhaltenen Dinitro-phenyldihydrophenazins:



Zur Darstellung der gewünschten Azonium-Verbindung wurden 10 g des Dinitrokörpers mit der berechneten Menge Zinnchlorür, Alkohol und Salzsäure bis zur Lösung erwärmt, das nach dem Verjagen des Alkohols und Erkalten auskrystallisirte Zinndoppelsalz der Leuko-Verbindung abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Natriumacetat das Zinn gefällt, filtrirt und durch das Filtrat während einiger Stunden Luft hindurch gesaugt. Auf Zusatz von festem Kochsalz zur schmutzig grünen Flüssigkeit fiel das Chlorid des Farbstoffs als dunkelgrünes Pulver aus, während ein rothes Nebenproduct grossentheils in Lösung blieb. Zur weiteren Reinigung wurde der grüne Körper zunächst nochmals in Wasser gelöst, filtrirt und mit gesättigter Kochsalzlösung partiell gefällt. Hierbei blieb der Rest des rothen Körpers gelöst. Der Niederschlag wurde abgesaugt, in wenig lauwarmem Wasser gelöst, filtrirt und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Der reine Farbstoff krystallisirte nunmehr in Gestalt langer, grünschwarzer, stahlglänzender Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit bläulich-grüner Farbe lösen. Zur Analyse wurden dieselben bei 110—120° getrocknet.

$C_{18}H_{15}N_4Cl$. Ber. C 66.97, H 4.65, Cl 11.00.
Gef. » 66.80, » 4.90, « 11.11.

Englische Schwefelsäure löst mit grünstichig orangegelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser nach Fuchsinroth umschlägt, indem ein zweisäuriges Salz dieser Farbe entsteht. Erst durch sehr starkes Verdünnen oder Neutralisiren wird das bläulich-grüne, einsäurige Salz regenerirt. Natriumcarbonat und Ammoniak bringen in der Lösung des Letzteren keine Veränderung hervor, dagegen färbt Aetznatron missfarbig braungrün, und die theilweise in Freiheit gesetzte Base geht beim Schütteln mit Aether mit gelbrother Farbe in diesen über. Durch Schütteln mit Ammoniumcarbonat entsteht dann das grünblaue Carbonat, indem der Aether entfärbt wird.

Das Nitrat krystallisirt fast vollständig auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorids in grünschwarzen Nädelchen, welche in Wasser wenig löslich sind. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{18}H_{15}N_4 . NO_3$. Ber. N 20.05. Gef. N 19.15.

Das Platindoppelsalz ist ein graugrüner, in Wasser wenig löslicher, krystallinischer Niederschlag. Es wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

$(C_{18}H_{16}N_4Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.85. Gef. Pt 20.02.

Das Bichromat ist ein flockiger, dunkelolivengrüner Niederschlag von der Löslichkeit des Platinsalzes. Es wurde zur Analyse ebenfalls bei 120° getrocknet.

$(C_{18}H_{16}N_4)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 13.23. Gef. Cr 13.00.

Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass das zweisäurige Chlorid die Farbe der Aposafraninsalze zeigt. Es geht daraus hervor, dass in demselben ausser der Azoniumgruppe noch eine Aminogruppe an der Salzbildung betheiligt ist und zwar diejenige, welche in o-Stellung zum Azinstickstoff steht, während die für Aposafranin charakteristische und dessen Farbe bedingende noch frei ist. In den orangefarbenen dreisäurigen Salzen endlich ist auch diese neutralisirt, daher die Uebereinstimmung der Farbe mit derjenigen der Phenylphenazoniumsalze.

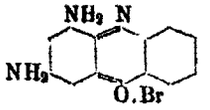
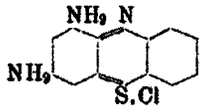
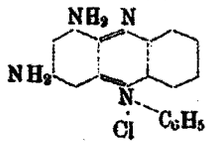
Eine in *o*-Stellung zum Azinstickstoff befindliche Aminogruppe bedingt daher das Erscheinen der grünen Farbe nicht nur in dem vorliegenden Isosafranin, sondern wie wir gesehen haben, auch in dem Isothionin und dem diesem correspondirenden Oxoniumkörper.

Dass insbesondere bei den Azoniumkörpern diese Wirkung einer in Ortho-Stellung zum Azinstickstoff befindlichen Aminogruppe sehr allgemein eintritt, wird man bei anderer Gelegenheit darzulegen haben.

IV. Absorptions-Spectren.

Die nachstehend beschriebenen Beobachtungen sind ausschliesslich in der Absicht angestellt, die Absorptions-Verhältnisse der drei, in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen, grünen Farbstoffe mit einander zu vergleichen, um auf diesem Wege womöglich einen neuen Beweis für deren constitutionelle Zusammengehörigkeit zu erbringen.

Zur Verwendung kam ein Bunsen'sches Spectroskop mit willkürlicher Skala. Die alkoholischen Lösungen der Farbstoffe, enthaltend im Liter je ein Molekulargewicht in Decigrammen, befanden sich in planparallelen Glaströgen von 4 mm innerer Weite. In der folgenden kleinen Tabelle sind für die einzelnen Farbstoffe die sich zur Vergleichung eignenden charakteristischen Merkmale zusammengestellt.

Azoxonium-Farbstoff. 	Violet und Blau sehr stark verdunkelt und fast vollständig absorbirt; ziemlich scharfe Grenze bei l = 487; dagegen sind Grün, Gelb, Orange, Roth relativ schwach und sehr gleichmässig partiell verdunkelt.
Azthionium-Farbstoff. 	Violet, Blau und ein grosser Theil des Grün sehr vollständig absorbirt; recht scharfe Grenze bei l = 513. Der Rest des Spectrums ist gleichmässig partiell verdunkelt und zwar etwas stärker, als beim vorhergehenden Farbstoff.
Azonium-Farbstoff. 	Violet und Blau total absorbirt, scharfe Grenze bei l = 493. Der Rest des Spectrums ist partiell ziemlich stark verdunkelt mit einem deutlichen Maximum in Gelb.

Wie man sieht, herrscht weitgehende Uebereinstimmung im Gesammtcharakter der Absorption. In allen Fällen ist ein Theil des Spectrums und zwar der stärker brechbare vollständig, der Rest partiell ausgelöscht. Andererseits ist die Analogie zwischen dem Sauerstoff- und dem Schwefel-Körper noch etwas weitgehender, wie zwischen diesen beiden einerseits und dem Azonium-Körper andererseits, insofern letzterer in dem theilweise verdunkelten Theil ein Ansteigen der Absorption im Gelb erkennen lässt. Die beobachteten Absorptions-Verhältnisse alkoholischer Lösungen sprechen demnach ebenso deutlich zu Gunsten der Annahme ähnlicher Constitution, wie das chemische Verhalten.

Genf, August 1899. Universitätslaboratorium.

---

409. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. III.

(Eingegangen am 1. October.)

In den beiden ersten Abhandlungen[1]) über das ätherische Jasminblüthenöl habe ich gemeinsam mit Fr. Müller über die Alkohole und Ester dieses ätherischen Oeles berichtet und eine Methode beschrieben, wie der Gehalt an diesen Bestandtheilen quantitativ ermittelt werden kann. Wie damals schon angegeben wurde, sind das Benzyl- und Linalyl-Acetat, das Linalool und der Benzylalkohol, keineswegs die wichtigsten Bestandtheile des Jasminblüthenöles, wenn

[1]) Diese Berichte 32, 565, 765.

diese Körper auch quantitativ die Hauptmenge des Oeles ausmachen, vielmehr wird der Geruch des Jasminblüthenöles im Wesentlichen durch andere, sehr intensiv riechende Verbindungen bedingt.

Von verschiedenen Seiten[1]) wurde in neuerer Zeit darauf hingewiesen, dass eine stickstoffhaltige Verbindung einen wichtigen Bestandtheil des Orangenblüthenöles bildet.

Nach meinen, vor einigen Jahren bereits erfolgten Untersuchungen enthält das ätherische Jasminblüthenöl ausser den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen ebenfalls stickstoffhaltige Verbindungen, welche für die Bildung des Jasmingeruches von ganz hervorragender Bedeutung sind.

I.

Im Jasminblüthenöl sind ca. $2^1/_2$ pCt. Indol enthalten.

Der Nachweis, dass Indol ein wesentlicher Bestandtheil von Blüthendüften[2]) ist, dürfte Ueberraschung hervorrufen, da man wohl das Indol häufig als intensiv riechend, aber doch niemals als Riechstoff bezeichnet hat. Und doch ist die Gegenwart des Indols im Jasminblüthenöle ein sehr wesentlicher Factor beim Hervorrufen des specifischen Jasmingeruches.

Freilich kann ein nach den gewöhnlichen Methoden dargestelltes und gereinigtes Indol nicht den Anspruch auf den Namen »Parfüm« machen. Wird es aber in sorgfältigster Weise gereinigt (— die Reinigung muss, wie das bei künstlichen Riechstoffen häufig der Fall ist, weiter als bis zur Analysenreinheit getrieben werden —), und bringt man das sorgfältigst gereinigte Indol in passender Verdünnung in Verbindung mit anderen Riechstoffen, so findet man die überraschende Thatsache, dass das Indol Parfümmischungen einen bestimmten, frischen Blumengeruch verleiht.

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indols ist sehr einfach und glatt: Das rohe Jasminblüthenöl wird mit ca. 10 pCt. Pikrinsäure versetzt und bis zur Auflösung des beim Zusatz der Pikrinsäure entstehenden Niederschlages auf 50—60° erwärmt. Zu der erkalteten Lösung, aus welcher sich ein reichlicher Niederschlag von Indolpikrat ausscheidet, wird ein grosser Ueberschuss von Petroläther gesetzt, wobei ein aus Indolpikrat und dem grössten Theil der unverbrauchten Pikrinsäure bestehender, krystallinischer,

[1]) Walbaum, Journ. für prakt. Chemie 59, 350 und diese Berichte 32, 1512; H. und E. Erdmann, diese Berichte 32, 1213.

[2]) Auch in anderen Blüthenölen kann Indol als wesentlicher Bestandtheil nachgewiesen werden. So enthält z. B. das riechende Princip der Orangenblüthe, neben Anthranilsäuremethylester, geringere Mengen Indol, welches daraus in gleicher Weise isolirt werden kann, wie aus Jasminblüthenöl.

je nach dem Gehalt an Indolpikrat mehr oder weniger roth gefärbter Niederschlag ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mehrfach mit Petroläther gewaschen, mit Ammoniak oder Sodalösung erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten mit Aether extrahirt und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdämpfen destillirt. Man erhält dadurch das gesammte, im Jasminblüthenöl befindliche Indol in fast völlig reinem Zustande.

In der Petrolätherlösung sind die sämmtlichen übrigen Bestandtheile des Jasminblüthenöles enthalten. Bei der früher[1]) beschriebenen, fractionirten Destillation von ca. 800 g Jasminblüthenöl war das Oel vorher auf diesem Wege vom Indol befreit worden. Es wurden hierbei ca. 20 g reines Indol erhalten, was also einem Gehalt von 2½ pCt. Indol im Jasminblüthenöl entspricht.

So einfach, wie vorstehend beschrieben, gestaltete sich der Nachweis und die Bestimmung des Indols im Jasminblüthenöl nun allerdings nicht. Vielmehr war die Ermittelung des Indols mit vielen Schwierigkeiten verbunden, welche durch den geringen Gehalt des Jasminblüthenöles an Indol, die Kostbarkeit des Materials (1 g Jasminindol kommt auf ca. 150 Mark zu stehen), sowie durch den Umstand bedingt waren, dass beim Beginn dieser Untersuchungen über das Jasminparfüm im Jahre 1896 über das Vorkommen stickstoffhaltiger Verbindungen als wichtige Bestandtheile von Blüthenölen nichts bekannt war. Man war vielmehr wohl allgemein der Meinung, dass der Geruch der Blüthenöle durch unbekannte, sauerstoffhaltige Verbindungen hervorgerufen würde.

Bei meinen ersten Versuchen mit kleinen Mengen Jasminblüthenöl machte ich schon die Beobachtung, dass gewisse hochsiedende, intensiv riechende Fractionen desselben im Kältegemisch erstarrten. Beim Behandeln dieser Fractionen mit Natriumdisulfitlösung wurde eine in schönen Blättchen krystallisirende, geruchlose Verbindung erhalten, welche beim Zerlegen mit Sodalösung ein intensiv riechendes, krystallinisches Product ergab. Die auf Grund dieser Beobachtung angestellten Versuche, durch diese Disulfitverbindung hindurch grössere Mengen des krystallinischen »Aldehyds« aus Jasminblüthenöl zu gewinnen, gaben theils eine sehr geringe, theils überhaupt keine Ausbeute.

Ganz andere Resultate wurden aber erhalten, nachdem die Beobachtung gemacht worden war, dass diese hochsiedenden Fractionen und auch sogar das rohe Jasminblüthenöl mit Pikrinsäure unter Bildung eines rothen Pikrats reagirten. Unter Anwendung grösserer

[1]) Diese Berichte 32, 766.

Mengen Jasminblüthenöl wurden einige Gramm Pikrat gewonnen und beim Zerlegen des Pikrats mit Alkalien ergab sich das Resultat, dass **der mit Pikrinsäure reagirende Bestandtheil des Jasminblüthenöles und der mittels Natriumdisulfit isolirte »Aldehyd« des Jasminblüthenöles identisch waren.**

Die durch Wasserdampfdestillation gereinigten, intensiv riechenden Krystalle zeigten nach dem Trocknen den Schmp. 50—51° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1442 g Sbst.: 0.0790 g H_2O, 0.4816 g CO_2.
0.2184 g Sbst.: 0.1214 g H_2O, 0.6564 g CO_2.

Gef. C 81.63, 81.96, H 6.09, 6.18.

Aus dem Destillationswasser wurden durch Abkühlen schöne Krystalle ausgeschieden, welche dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie die im Wasser nicht gelösten Krystalle hatten:

0.2410 g Sbst.: 0.1332 g H_2O, 0.7268 g CO_2.

Gef. C 82.16, H 6.14.

Bei der Destillation im Vacuum (4½—5 mm) gingen die Krystalle constant bei 123° über und das Destillat zeigte wieder dieselbe Zusammensetzung:

0.2414 g Sbst.: 0.1358 g H_2O, 0.7270 g CO_2.

Gef. C 82.13, H 6.25.

Diese Analysenresultate könnte man in Anbetracht der Disulfitreaction dahin deuten, dass in dem krystallinischen Bestandtheil des Jasminblüthenöles ein mit Zimmtaldehyd isomerer Aldehyd (oder ein Keton) C_9H_8O vorliege. Für diese Verbindung berechnet man: C = 81.8 und H = 6.0. Aber die Versuche, die Aldehyd- oder Keton-Natur der Verbindung nachzuweisen, fielen alle negativ aus. Weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon konnte aus diesem »Aldehyd« gewonnen werden.

Da bei diesen Reactionen nur geringe Mengen (0.2—0.3 g) der kostbaren Substanz angewandt wurden, entstand der Gedanke, dass die Reactionen vielleicht nur partiell verlaufen wären. Ein Nachweis von Stickstoff im Oximirungsproduct musste darüber Aufschluss geben, ob überhaupt Oxim gebildet worden war oder nicht. Als das Oximirungsproduct und zum Vergleich auch das Ausgangsmaterial auf Stickstoff geprüft wurden, stellte es sich heraus, **dass der krystallinische Bestandtheil des Jasminblüthenöles stickstoffhaltig war.** Eine Umrechnung der obigen Analysenresultate unter Annahme eines Stickstoffatoms ergab dann gleich die richtige Formel der Verbindung: C_9H_7N, für welche sich die Werthe C = 82.00 und H = 6.00 berechnen. Hiernach war es ein Leichtes, durch die verschiedenen Identitätsreactionen (physikalische Eigenschaften, Fichten-

spahnreaction, Nitrosoverbindung, Acetylderivate u. s. w.) nachzuweisen, dass der vermeintliche Aldehyd Indol war.

Ein Vergleich des Geruchs des Jasminindols mit käuflichem Indol fiel zunächst allerdings wenig positiv aus. Der Geruch des geradezu scheusslich stinkenden, käuflichen Indols, welches augenscheinlich einer natürlichen Quelle entstammte, war mit dem zwar unangenehm intensiven, aber doch blumigen Geruch des Jasminindols nicht zu vergleichen. Als aber ersteres in passender Weise gereinigt worden war, fiel auch dieser Vergleich positiv aus.

Zu den von mir im Jasminblüthenöl nachgewiesenen Bestandtheilen kommen also, wie aus vorstehender Darlegung erhellt, ca. 2½ pCt. Indol. Als eine neue, bisher nicht beobachtete Reaction des Indols ist zu verzeichnen, dass Indol mit Natriumdisulfit wie Aldehyde reagirt.

Die Natriumdisulfitverbindung (oder das Hydrosulfonsäurederivat) des Indols

wird leicht erhalten, wenn 2 g Indol in 2 g Aether gelöst werden und die Lösung mit einem Gemisch von 8 g Natriumdisulfit von 40° Bé., 2 g Wasser und 10 g 90-procentigem Alkohol einige Zeit auf der Schüttelmaschine geschüttelt werden. Die nach kurzer Zeit in prächtigen, weissen, seideglänzenden Blättchen sich ausscheidende Verbindung ist in kaltem Wasser ziemlich gut, in heissem Wasser unter Zersetzung und Indolbildung löslich. In siedendem Methylalkohol ist sie schwer, aber doch soweit löslich, dass sie daraus umkrystallisirt werden kann, in Aether ist die Disulfitverbindung unlöslich. Durch Erwärmen mit verdünnter Sodalösung oder mit Ammoniak lässt sich aus der nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol geruchlosen Verbindung das Indol regeneriren. Uebergiesst man die Verbindung mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich für einige Augenblicke eine klare Lösung. Bald aber trübt sich die Lösung und neben geringen Mengen Indol wird eine geruchlose, in Alkohol und Aether lösliche Verbindung ausgeschieden. Eingehender wurde diese Reaction bis jetzt nicht studirt.

Auf die Thatsache, dass Nichtaldehyde mit Natriumdisulfit unter Bildung von Hydrosulfonsäurederivaten reagiren, ist neuerdings von mehreren Seiten [1]) hingewiesen worden. Ob über die Bildung von Disulfitverbindungen oder Hydrosulfonsäurederivaten bei der Behandlung von ungesättigten, stickstoffhaltigen Verbindungen mit Natriumdisulfitlösung etwas publicirt worden ist, ist mir nicht bekannt. Hinsberg und Rosenzweig [2]) berichten über ein bei Einwirkung von

[1]) Tiemann, diese Berichte 31, 3197. Labbé, Bull. de la soc. chim. de Paris (3) 21, 756.

[2]) Diese Berichte 27, 3253.

Monomethylanilin auf Glyoxalnatriumdisulfit entstehendes *N*-Methylindolsulfonsaures Natrium, welches beim Spalten mit Salzsäure *N*-Methyloxindol liefert.

II.

Ausser Indol enthält das ätherische Jasminblüthenöl noch einen zweiten, stickstoffhaltigen Bestandtheil in geringerer Menge, den

Anthranilsäuremethylester, $NH_2 . C_6H_4 . CO_2 CH_3$,

welcher bekanntlich ein wesentlicher Bestandtheil des Orangenblüthenöles ist (vgl. H. Walbaum und H. und E. Erdmann l. c.). Der Ester bewirkt die in verdünnten Lösungen besonders hervortretende, blaue Fluorescenz des Jasminblüthenöles. Der

Nachweis des Anthranilsäuremethylesters

lässt sich in ähnlicher Weise führen, wie von genannten Autoren beschrieben worden ist. Ich kann es daher unterlassen, auf meine diesbezüglichen Versuche mit Jasminblüthenöl und Neroliöl näher einzugehen. Ich erwähne nur noch, dass der Anthranilsäuremethylester in Oelen, in welchen er in etwas grösserer Menge (1 bis 2 pCt.) vorkommt, leicht in folgender Weise nachgewiesen und aus den Oelen isolirt werden kann: Man versetzt unter Kühlung concentrirte Schwefelsäure allmählich mit ca. 5—6 Volum-Theilen Aether. Setzt man zu 1 ccm dieser Mischung ca. $^1/_2$ ccm des betreffenden Oeles, so scheidet sich bei Gegenwart von 1 pCt. Anthranilsäuremethylester sehr bald krystallinisches Anthranilsäuremethylestersulfat aus. Durch schnelles Abfiltriren[1]), Waschen des Sulfats mit Alkohol und Aether und Zerlegen desselben mit Sodalösung wird der in dem Oele vorhanden gewesene Anthranilsäuremethylester in reinem Zustande mit seinen bekannten Eigenschaften erhalten. Das rohe Jasminblüthenöl scheidet beim Behandeln mit Aether-Schwefelsäure kein Anthranilsäuremethylestersulfat aus, während z. B. Neroliöl sehr glatt reagirt. Aus diesem und aus anderen Gründen, auf welche einzugehen hier nicht der Ort ist, schliesse ich, dass der Gehalt des Jasminblüthenöles höchstens $^1/_2$ pCt. beträgt. Bei diesem geringen Gehalt des Oeles an Anthranilsäuremethylester und auch weil der Ester nicht so intensiv, wie das Indol, riecht, kommt der Anthranilsäuremethylester für die Bildung des Jasminparfüms weniger in Betracht.

III.

Befreit man die bei 4 mm über 100° oder bei Atmosphärendruck über 230° siedenden Fractionen des sorgfältig durchfractionirten Jasminblüthenöles vom Indol und Anthranilsäuremethylester, so zeigen die so behandelten Fractionen noch einen sehr starken Jasmingeruch.

---

[1]) Lässt man die Mischung länger stehen, so wirkt die Schwefelsäure auf andere Bestandtheile des Oeles ein, und es erfolgt Verharzung der ganzen Masse.

Die Isolirung des diesen Geruch bewirkenden Bestandtheiles des Jasminblüthenöles geschah in folgender Weise:

Durch Destillation von verseiftem Jasminblüthenöl im Vacuum wurde eine unter 5 mm Druck bei 105—107° siedende Fraction mit dem spec. Gewicht 0.958 bei 15° erhalten. Bei der Destillation dieser Fraction (25 g) unter Atmosphärendruck wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1.	bis 253°	1.8 g
2.	253—255°	6.8 »
3.	255—255.5°	2.0 »
4.	255.5—257°	6.3 »
5.	257—257.5°	3.5 »
6.	257.5—260°	3.6 »
7.	Rückstand	1.0 »
		25.0 g

Die Prüfung der Fractionen auf Stickstoff bewies die Abwesenheit desselben. Bei der Verbrennung ergab Fraction 5 folgende Resultate:

0.1390 g Sbst.: 0.1220 g H_2O, 0.4052 g CO_2.

0.1930 g Sbst.: 0.1634 g H_2O, 0.5628 g CO_2.

Gefunden: C 79.50, 79.53. H 9.75, 9.41.

Um die Natur des Sauerstoffatoms, welches der Analyse nach in dem Product enthalten sein musste, festzustellen, wurden folgende Versuche gemacht:

3 g der Fraction 4 wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2 Stunden lang gekocht. 1.6 g des acetylirten Productes verbrauchten beim Kochen 2.5 ccm normaler alkoholischer Kalilauge. Aehnliche Resultate ergab Fraction 2. Die Verseifungszahl (ca. 90) zeigt, dass in den Fractionen ein hydroxylhaltiger Körper vorhanden war.

Andererseits wurden aber bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Semicarbazid gleichfalls positive Reactionen erhalten, ein Zeichen, dass die Fractionen trotz ihres verhältnissmässig einheitlichen Siedepunktes ein Gemenge eines Ketons oder Aldehyds mit einem hydroxylirten Körper waren.

Um nun grössere Mengen des in diesen Fractionen enthaltenen Ketons zu isoliren, wurden 800 g Jasminblüthenöl auf einmal verarbeitet. Nachdem in der oben angegebenen Weise mittels Pikrinsäure das Indol entfernt worden war, wurde das im Petroläther gelöste Oel nach der Abdestillation des Petroläthers mit Wasserdämpfen rectificirt und dann das Oel mehrfach durchfractionirt. Bezüglich der Resultate dieser Fractionirung sei auf die II. Mittheilung über Jasminblüthenöl[1]) verwiesen. Die im Vacuum über 100° siedenden Fractionen (ca. 60 g)

[1]) Diese Berichte 32, 766 und folgende.

wurden mit 50 g Hydroxylaminchlorhydrat und 60 g Kalilauge in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang gekocht. Die Trennung des hierbei entstandenen Oxims von den begleitenden Nebenproducten geschah in folgender Weise:

1. Die gesammten Oximirungsproducte wurden nach der Neutralisation der überschüssigen Kalilauge mit Wasserdämpfen destillirt. Zuerst gingen Alkohol und ein Oel, später Krystalle über. Dann wurde die Vorlage gewechselt und das krystallinische, mit etwas Oel vermengte Oxim gesondert aufgefangen. Durch Absaugen wurden die Krystalle von dem beigemengten Oele befreit und letzteres mehrfach in gleicher Weise mit Wasserdämpfen durchfractionirt. Durch diese etwas umständliche Methode liess sich der grösste Theil des entstandenen Oxims gewinnen.

2. Eine bessere Methode zur Abtrennung des Oxims von den öligen Beimengungen besteht darin, dass das ölige Oximirungsproduct mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt wird. Das Oxim wird durch verdünnte Säure sehr leicht gelöst und kann nach einmaligem Ausschütteln mit Aether oder Petroläther zur Entfernung der in der schwefelsauren Lösung suspendirten Oeltheilchen durch Neutralisation der schwefelsauren Lösung mit Ammoniak das reine Oxim als bald erstarrendes Oel gewonnen werden. Aus 800 g Jasminblüthenöl wurden ca. 28 g reines Oxim erhalten.

Beim Erhitzen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure wurde daraus das reine Keton erhalten, welches bei der Analyse folgende Werthe ergab:

0.2114 g Sbst.: 0.1914 g H_2O, 0.6229 g CO_2.
0.1848 g Sbst.: 0.1654 g H_2O, 0.5450 g CO_2.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.49, H 9.76.
Gef. » 80.37, 80.43, » 10.05, 9.94.

Vorstehende Versuche ergeben, dass ein wichtiger Bestandtheil des Jasminblüthenöles ein neues Keton von der Formel $C_{11}H_{16}O$ ist, welches Jasmon genannt werden soll. Das Jasmon ist ein hellgelbes, beim Aufbewahren sich dunkler färbendes Oel, welches einen äusserst intensiven und haftenden, angenehmen Jasmingeruch zeigt, wie sich insbesondere aus der Prüfung des Geruches des Jasmons in verdünnten Lösungen ergiebt. Das Jasmon siedet unter 755 mm Druck bei 257—258° und hat ein spec. Gewicht von 0.945 bei 15°.

Das reine Jasmonoxim, $C_{11}H_{17}ON$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 45°, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

0.2222 g Sbst.: 0.1930 g H_2O, 0.5986 g CO_2.

$C_{11}H_{17}ON$. Ber. C 73.74, H 9.49.
Gef. » 73.47, » 9.65.

Das Jasmonsemicarbazon bildet sich sehr leicht nach bekannten Methoden. Dasselbe ist auch sehr geeignet zur Isolirung des Ketons. Die Entfernung von Beimengungen kann mit Vortheil durch Dampfdestillation geschehen, wobei die flüchtigen Verunreinigungen übergetrieben werden, während das nicht flüchtige Semicarbazon zurückbleibt. Setzt man nach dem Abtreiben der Beimengungen zu dem nicht flüchtigen Destillationsrückstand die theoretische Menge verdünnter Schwefelsäure und leitet Dampf ein, so gewinnt man leicht das reine Jasmon. Das rohe Jasmonsemicarbazon hat einen Schmelzpunkt von 200—204°, ist also wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Semicarbazone. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 204—206° erhalten, während das aus den Laugen ausgeschiedene Semicarbazon bei 199—201° schmolz[1]).

Die drei Verbindungen Indol, Anthranilsäuremethylester und Jasmon bilden zusammen mit den früher[2]) isolirten Producten die wesentlichen Bestandtheile des Jasminriechstoffes. Die Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöles lässt sich daher auf Grund meiner Untersuchung folgendermaassen formuliren:

3.0 pCt.	Jasmon, $C_{11}H_{16}O$.
2.5 pCt.	Indol, C_8H_7N.
0.5 pCt.	Anthranilsäuremethylester, $C_8H_9NO_2$.
65.0 pCt.	Benzylacetat, $C_9H_{10}O_2$.
7.5 pCt.	Linalylacetat, $C_{12}H_{20}O_2$.
6.0 pCt.	Benzylalkohol, C_7H_8O.
15.5 pCt.	Linalool, $C_{10}H_{18}O$.
100.0 pCt.	

Die Composition obiger Verbindungen in den angegebenen Verhältnissen giebt in Spiritus gelöst in der That den Geruch des Jasmins täuschend ähnlich wieder. Zum Schutz der Darstellung eines künstlichen Jasminblüthenöles auf Grund vorstehender Untersuchung desselben wurde von der Firma Heine & Co. eine Reihe von Patenten im Inland und Ausland nachgesucht.

Die Zusammensetzung des Jasminblüthenöles bietet ein schönes Beispiel dafür, dass in den ätherischen Oelen nicht immer die Terpenderivate mit 10 Kohlenstoffatomen die wichtigsten Bestandtheile sind, sondern dass vielfach Verbindungen mit einer anderen Anzahl Kohlenstoffatomen den Werth und den Charakter eines ätherischen Oeles bedingen.

[1]) Der Nachweis des Jasmons im Jasminblüthenöle erfolgte bereits vor $1^1/_2$ Jahren.

[2]) Diese Berichte 32, 565, 765.

Für das Studium der Bildung der natürlichen Riechstoffe sowie des Zusammenhanges von Farbstoff und Riechstoff der Blüthen dürfte das Nebeneinander-Vorkommen von Indol und Anthranilsäureester (— beide bekannte Spaltungsproducte des Indigos —) nicht ohne Interesse sein.

Leipzig, 21. Sept. 1899. Chem. Labor. von Heine & Co.

410. M. Busch und E. Lingenbrink: Ueber Hydrazone von Dithiokohlensäureestern.

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

(Eingegangen am 7. October.)

Die Untersuchung der Dithiocarbazinsäuren, $R.NH.NH.CS.SH$, hat gelehrt[1]), dass diese Verbindungen gleich ihren Estern fast ausschliesslich in der tautomeren Form $R.NH.N:C(SH)_2$ in Reaction treten. In Uebereinstimmung mit der Formel $R.NH.N:C<^{SR'}_{SH}$ besitzen die Dithiocarbazinsäureester noch ausgeprägt saure Eigenschaften im Gegensatz zu den Carbazinsäureestern, $R.NH.NH.COOR'$, die nur in alkoholischem Alkali noch zur Salzbildung befähigt sind.

Ferner zeigt sich, dass bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Alkalisalze der Dithiocarbazinsäureester das Metall durch Alkyl ersetzt wird, wobei Verbindungen resultiren, die ihrer Zusammensetzung nach als Hydrazone von Dithiokohlensäureestern anzusprechen und durch ihr Verhalten auch als solche charakterisirt sind. So erhielten wir aus dem Kaliumsalz des Phenyldithiocarbazinsäuremethylesters und Jodmethyl das Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethylesters,

$$C_6H_5.NH.N:C<^{SCH_3}_{SK} + CH_3J = KJ + C_6H_5.NH.N:C<^{SCH_3}_{SCH_3}$$

Wie E. Fromm und M. Bloch in dem soeben erschienenen Heft 13 dieser Zeitschrift[2]) berichten, gehen die Ester der Dithiocarbaminsäuren, $R.NH.CS.SR'$, durch einen analogen Vorgang in Imide der Dithiokohlensäureester, $R.N:C(SR')_2$, über.

Die Hydrazone der Dithiokohlensäureester besitzen im Gegensatz zu den Dithiocarbazinsäureestern basische Natur. Die bisher dargestellten Phenylderivate bilden dickflüssige Oele, die bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnten; unter dem Einfluss von

[1]) Journ. für prakt. Chem. 60, 25. [2]) S. 2212.

Mineralsäuren erleiden sie eine hydrolytische Spaltung in Phenylhydrazin und Dithiokohlensäureester bezw. deren Zerfallproducte, ein Beweis für die Richtigkeit der angeführten Constitution.

Experimentelles: Der Phenyldithiocarbazinsäuremethylester [1]) wird von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen, auch von Sodalösung bei gelindem Erwärmen; fügt man zu der, sich übrigens bald dunkel violetroth färbenden, alkalischen Lösung concentrirte Lauge bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich das Natriumsalz, $C_6H_5 . NH . N : C{<}^{SCH_3}_{SNa}$, in glänzenden Blättchen ab. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, beim Aufbewahren zersetzt es sich nach kurzer Zeit. Um das

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethylesters,
$C_6H_5 . NH . N : C(SCH_3)_2$,

darzustellen, versetzt man die alkoholische Lösung des genannten Carbazinsäureesters mit der zur Salzbildung erforderlichen Menge alkoholischen Kalis und lässt die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Jodmethyl einige Stunden in einem verschlossenen Gefäss stehen; es empfiehlt sich, die Lösung möglichst vor Licht zu schützen, da sie sich sonst bald dunkel färbt. Nachdem die Umsetzung vollendet ist, wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit reichlich Wasser versetzt und das als gelbes Oel niederfallende Hydrazon durch Aufnehmen mit Aether isolirt. Wie bereits bemerkt, waren die Versuche, das Product krystallinisch zu gewinnen, einstweilen ergebnisslos, doch erhielten wir das Chlorhydrat in krystallisirter Form. Dieses Salz wird aus der ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure zunächst ebenfalls ölig gefällt, das Oel kann jedoch durch Anreiben mit wenig absolutem Alkohol ohne Mühe in krystallinischen Zustand übergeführt worden. Der Versuch, das Salz umzukrystallisiren, wobei die Substanz behufs Lösung mit Alkohol erwärmt werden musste, lehrte, dass bereits unter dieser Bedingung die oben angedeutete Spaltung des Hydrazons eingeleitet wird; wir bekamen aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von etwas Aether nur salzsaures Phenylhydrazin. Uebrigens erwies sich die zunächst erhaltene, weisse Krystallmasse als reines salzsaures Phenylhydrazon.

$C_9H_{12}N_2S_2 . HCl$. Ber. N 11.26, S 25.75, HCl 14.68.
Gef. » 11.51, » 26.00, » 14.53.

In der Hoffnung, das Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuredibenzylesters, $C_6H_5 . NH . N : C(S.CH_2 . C_6H_5)_2$, in fester Form gewinnen zu können, haben wir dieses Derivat in analoger

[1]) Diese Berichte 28, 2646.

Weise aus dem Phenyldithiocarbazinsäurebenzylester[1]) und Benzylchlorid dargestellt; da das Chlorid träger einwirkt, als das Jodalkyl, so wurde die alkalisch-alkoholische Lösung der Componenten kurze Zeit unter Rückfluss gekocht. Das wiederum mit Wasser abgeschiedene Reactionsproduct bildete ein dickflüssiges, gelbes Oel, das ebenfalls nicht fest wurde; es besitzt einer Stickstoffbestimmung zu Folge die erwartete Zusammensetzung.

$C_{21}H_{20}N_2S_2$. Ber. N 7.69. Gef. N 8.06.

411. Frédéric Reverdin und F. Eckhard: Ueber einige Chloranisidine und über das Metachloranisol.

Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.]

Nach einer früheren Mittheilung des Einen[2]) von uns findet bei der Nitrirung des *p*-Bromanisols und des *p*-Chloranisols unter den angegebenen Bedingungen keine Wanderung des Halogenatoms statt. Dagegen tritt diese Erscheinung bei der Nitrirung des *p*-Jodanisols[3]) und des *p*-Jodphenetols[2]) auf. Es wurde dann ferner beobachtet, dass bei der Nitrirung des *p*-Bromphenetols[4]) ebenfalls eine Wanderung des Bromatoms stattfindet und dass, im Gegensatz zu der früheren Mittheilung, auch bei der Nitrirung des *p*-Bromanisols diese Erscheinung, wenn auch in nicht so deutlicher Weise, eintritt. Es war nun im Hinblick auf diese Thatsachen von Interesse, auch für die Nitrirung des *p*-Chloranisols sicher nachzuweisen, ob eine Wanderung des Halogenatoms auftritt oder nicht. Wir haben zu diesem Zweck die Untersuchungen über die Nitrirung des *o*- und *p*-Chloranisols wieder aufgenommen und haben diese Gelegenheit benutzt, um die Chloranisidine, die bei der Reduction der erhaltenen Nitrokörper entstehen und bis jetzt noch nicht bekannt waren, zu charakterisiren.

Nitrirung des *o*-Chloranisols.

Nitrirt man durch Eintragen eines Theiles rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 in die entsprechende Menge o-Chloranisol, so erhält man das *o*-Chlor-*p*-nitranisol, $C_6H_3(OCH_3)Cl.NO_2$, (1.2.4), in der Form weisser Nadeln, die bei 95° schmelzen. Die Constitution dieses Derivates wurde festgestellt durch den Nachweis der Identität mit dem Körper, den man erhält, wenn man im *o*-Amido-*p*-nitranisol (Schmp. 117—118°) die Amidogruppe durch

[1]) Journ. für prakt. Chem. 60, 218.
[2]) Diese Berichte 29, 2595. [3]) Diese Berichte 29, 997.
[4]) Diese Berichte 32, 152 (mit Düring).

Chlor ersetzt. Das so erhaltene Product zeigt denselben Schmelzpunkt wie das oben erwähnte *o*-Chlor-*p*-nitranisol, krystallisirt in derselben Form und liefert bei der Reduction dieselbe Base.

Das *o*-Chlor-*p*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)Cl.NH_2(1.2.4)$ wurde erhalten durch Reduction des Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. In Benzin ist es schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen weissen Nadeln, die bei 62° schmelzen.

Das Acetylderivat krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Nadeln und schmilzt bei 94°. Das Pikrat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, fächerförmig angeordneten Nadeln, die bei 186° unter Zersetzung schmelzen.

Wenn man in dieser Base die Amidogruppe in gewohnter Weise durch Wasserstoff ersetzt, gelangt man zu einem Chloranisol, das bei der Nitrirung wieder das bei 95° schmelzende Nitroderivat liefert, ein neuer Beweis für die angegebene Constitution der Verbindung.

Nitrirung des *p*-Chloranisols.

Durch Nitrirung des *p*-Chloranisols haben wir schon früher[1]) das *p*-Chlor-*o*-nitranisol (1.4.2) erhalten. Dasselbe schmilzt bei 98° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es gelang uns jedoch, ausserdem noch ein Reactionsproduct zu isoliren, welches aus Benzin in langen, gelblich-weissen Nadeln krystallisirt, bei 80° schmilzt und mit Anilin eine bei 137° schmelzende Verbindung liefert. Es sind dies genau die Eigenschaften des Dinitro-*p*-chlorphenols, das von mehreren Autoren schon beschrieben wurde (Beilstein II, 694) und dessen Constitution der Formel $C_6H_2(OH)Cl(NO_2)NO_2(1.4.2.6)$ entspricht. Abgesehen von einer kleinen Menge unveränderten Chloranisols, konnten wir kein anderes Reactionsproduct auffinden; es bildet das Resultat dieser Untersuchung somit eine Bestätigung für die früheren Beobachtungen. Bei der Nitrirung des *p*-Chloranisols bleibt das Halogenatom in Parastellung. Es blieb nur noch zu beweisen, dass die Verbindung die angegebene Constitution besitzt; zu diesem Zweck haben wir die sich davon ableitende Base näher untersucht.

Das *p*-Chlor-*o*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)Cl.NH_2(1.4.2)$, erhalten durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, bildet weisse Nadeln, die bei 82° schmelzen. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, dagegen schwer löslich in Benzin. Das Acetylderivat krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln, die bei 104° schmelzen. Das

[1]) Diese Berichte 29, 2595.

Pikrat bildet lange, schwach gelbliche Nadeln, die bei 194° unter Zersetzung schmelzen.

Ersetzt man in dieser Base die Amidogruppe durch Wasserstoff, so erhält man ein Chloranisol das bei erneuter Nitrirung wieder das oben erwähnte, bei 98° schmelzende Nitroproduct liefert, ein Beweis, dass das Halogenatom seine Position beibehalten hat.

Ersetzt man andererseits die Amidogruppe nach der Sandmeyer-schen Reaction durch Chlor, so erhält man ein Dichloranisol, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt und bei 26—27° schmilzt. Dasselbe entspricht in seinen Eigenschaften vollständig dem von Hugounenq[1]) beschriebenen Dichloranisol, welchem nach dessen Angaben die Formel $C_6H_3(OCH_3).Cl.Cl(1.2.4)$ zukommt.

Es sei noch erwähnt, dass die an erster Stelle genannte, sich vom *o*-Chloranisol ableitende Base bei der Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor dasselbe Dichloranisol liefert.

Beilstein (Handbuch der Chemie II, 726), stellt die obige Constitution, $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(NH_2)(1.4.2)$, für eine Base auf, die von Herold[2]) beschrieben wurde und deren Eigenschaften (Schmp. 52°; Acetylderivat 150°; Pikrat 200°), gänzlich verschieden von der von uns erhaltenen Verbindung erscheinen. Es war deshalb von Interesse, auch diese Base einem näheren Studium zu unterziehen. Wir fanden zunächst, dass die Stellung des Chloratoms durch Herold weder in dessen Dissertationsschrift (Freiburg i. B. 1881) noch in dem Auszug, der in den »Berichten« veröffentlicht wurde, angegeben ist. Der Verfasser hat allerdings durch Elimination der Amidogruppe ein Chloranisol erhalten, doch fehlte ihm die Zeit, um Versuche zur Feststellung der Constitution desselben auszuführen.

Die Base bildet ein Nebenproduct der Darstellung des *o*-Anisidins. Reducirt man *o*-Nitranisol mit Zinn und Salzsäure und treibt nach der Neutralisation mit Natronlauge das gebildete o-Anisidin mit Wasserdampf über, so bleibt als Rückstand eine weniger flüchtige, schwarze und stark mit öligen Substanzen gemischte Masse. Aus diesem Rückstand erhielt Herold ein Chloranisidin vom Schmp. 52° und stellte davon eine Anzahl Derivate dar. Da diese Arbeit zum Theil im Laboratorium der Chemieschule zu Genf ausgeführt wurde und Hr. Professor Dr. Graebe noch eine Quantität dieses Rückstandes in Besitz hatte, konnten wir Dank seiner Liebenswürdigkeit das Studium dieses Chloranisidins behufs Feststellung seiner Constitution wieder aufnehmen. Der Rückstand wurde zunächst nach Herold's Angabe der trocknen Destillation unterworfen, die er-

[1]) Bull. soc. chim. Paris [3] 2 (1889), 273.

[2]) Diese Berichte 15, 1684.

haltene Base mit Wasserdampf übergetrieben und schliesslich aus Benzin krystallisirt.

Die so gereinigte Base zeigt vollständig die von Herold angegebenen Eigenschaften und liefert nach Elimination der Amidogruppe und darauf folgender Nitrirung des entstandenen Chloranisols ein Nitroderivat, welches bei 58° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es krystallisirt aus Benzin in langen gelblichen Nadeln. Da das *o*- und das *p*-Chloranisol unter den gleichen Bedingungen andere Nitroproducte liefern, kann man schon aus dieser Thatsache schliessen, dass das erhaltene Chloranisol ein Metaderivat sein muss und dass die Constitution der entsprechenden Base einer der beiden Formeln $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ 1.2.3 oder 1.2.5 entsprechen muss. Die folgenden Untersuchungen haben ergeben, dass ihr die zweite Formel zukommt.

Die Fabrik chemischer Producte zu Thann und Mülhausen[1]) beschreibt ein Nitroacetanisidin vom Schmp. 153—154°, dessen Constitution als der Formel $C_6H_3(OCH_3)(NH.C_2H_3O)(NO_2)$ (1.2.5) entsprechend festgestellt worden ist. Wir haben dieses Acetylderivat mit Eisen und Essigsäure auf dem Wasserbad reducirt. Die Reactionsflüssigkeit wurde schwach alkalisch gemacht, nach dem Abfiltriren des gefällten Eisenoxyds mit Essigsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde einige Male mit Benzol ausgezogen, die nach Abdestilliren des Benzols erhaltene krystallinische Masse direct diazotirt und mittels der Sandmeyer'schen Reaction in ein Chloranisidin verwandelt. Die Acetylgruppe wurde während der Umsetzung des Diazosalzes mit Kupferchlorür und Salzsäure abgespalten. Die Base schmilzt bei 52° und zeigt ganz dieselben Eigenschaften wie die von Herold beschriebene Verbindung. Das von uns dargestellte Acetylderivat der Base schmilzt bei 149° (Herold giebt 150° an); durch Elimination der Amidogruppe erhielten wir wieder das *m*-Chloranisol, welches bei erneuter Nitrirung ein Nitroderivat liefert, das bei 58° schmilzt. Durch Ueberführung der Base in ein Dichloranisol erhielten wir ein Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, in einem Kältegemisch erstarrt und, aus Alkohol krystallisirt, bei 24° schmilzt. Dasselbe Dichloranisol, welches der Formel $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(Cl)$ (1.2.5) entspricht, wurde auch durch Umwandlung der Base Herold's erhalten; es muss derselben demnach die Formel $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ (1.2.5) zugeschrieben werden.

o-Chlor-*m*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(NH_2)$ (1.2.5).

Wir haben diese Base dargestellt, um die Reihe der Chloranisidine zu vervollständigen und sind dabei von dem *m*-Nitro-*o*-

[1]) Brevet français No. 271908 vom 4. November 1897.

anisidin, das bei 139—140° schmilzt und von der Fabrik chemischer Producte zu Thann und Mülhausen dargestellt wurde, ausgegangen. Beim Ersatz der Amidogruppe durch Chlor erhielten wir das *m*-Nitro-*o*-Chloranisol, $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(NO_2)$ (1.2.5), das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und aus Benzin in langen gelblichweissen Nadeln vom Schmp. 83° krystallisirt. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gelangten wir zum entsprechenden o-Chlor-*m*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(NH_2)$ (1.2.5), das ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist und aus einer Mischung von Benzin und Benzol in kleinen weissen Nadeln krystallisirt, die bei 77° schmelzen. Das Acetylderivat der Base krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln und schmilzt bei 122°.

Der Vergleich der Ausfärbungen, welche durch Kuppelung der Diazoderivate des *o*-Chloranisidins und der beiden Chloranisidine, die wir oben geschildert, auf mit β-Naphtol präparirter Baumwolle entstehen, bildet eine Bestätigung der Thatsache, die wir schon bei den Derivaten des Phenetidins[1]) beobachteten. Das Chlor verändert durch seinen Eintritt die durch die Amido- (oder Diazo-) Gruppe bedingte Nüance und dies um so mehr, je mehr es in deren Nachbarschaft steht.

Diazotirtes *o*-Anisidin giebt auf mit β-Naphtol präparirter Baumwolle eine violette, etwas bräunliche Färbung. Die mit der diazotirten Base, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ (1.2.5), erhaltene Färbung unterscheidet sich von dieser weniger, als die mit der diazotirten Base, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ (1.2.4). Die Letztere liefert eine merklich weniger violette und weniger bräunliche Färbung. Es wäre von Interesse, auch die Base, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ (1.2.3), in dieser Hinsicht zu prüfen; beabsichtigen wir, dieselbe zu diesem Zwecke ebenfalls darzustellen.

Als Ergänzung unserer Untersuchungen sei noch erwähnt, dass wir auch das *m*-Chloranisol, welches unseres Wissens bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist, dargestellt haben, um die drei isomeren Chloranisole hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu charakterisiren. Zu seiner Darstellung wurde in dem *m*-Nitro-*o*-anisidin die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, das erhaltene *m*-Nitro-*o*-anisol reducirt und schliesslich an Stelle der Amidogruppe Chlor eingeführt. Das *m*-Chloranisol, $C_6H_4(OCH_3)(Cl)$ (1.3), bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel und destillirt mit Wasserdämpfen. Der Geruch erinnert an den der beiden Isomeren. Es destillirt unter 728 mm Barometerdruck bei 191—192°, während das *o*-Derivat unter demselben Druck bei 197°—198° und das *p*-Derivat bei 193—194° übergehen.

Die drei Chloranisole lassen sich leicht mittels ihrer Nitroderivate charakterisiren. Das *o*-Chloranisol giebt bei der Nitrirung unter

[1]) Diese Berichte 32, 152 (mit Düring).

den oben angegebenen Bedingungen das *o*-Chlor-*p*-nitranisol, welches in langen weissen Nadeln krystallisirt, die bei 95° schmelzen und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind. Das *p*-Chloranisol liefert das *o*-Nitro-*p*-chloranisol, welches in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirt, bei 98° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Aus *m*-Chloranisol entsteht unter denselben Bedingungen ein Nitroderivat, das in langen gelblichen Nadeln krystallisirt und ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

---

412. F. Kehrmann und P. Filatoff: Ueber das achte und neunte Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 9. October.)

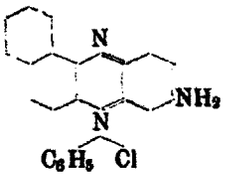
Phenyl-naphtophenazoniumnitrat geht durch 3- bis 4-stündige Behandlung mit überschüssiger, hoch concentrirter Salpetersäure bei 0° in ein Gemisch von Nitrokörpern über, aus welchem zwei Mononitro-Derivate als die Hauptproducte isolirt und durch Reduction in die entsprechenden Amine übergeführt werden konnten.

Die Nitrokörper sind zunächst nicht eingehender studirt, sondern in einigermaassen gereinigtem Zustande direct der Reduction unterworfen worden. Dagegen sind die Amine vollkommen rein dargestellt und als chemische Individuen mit voller Sicherheit charakterisirt worden. Die Salze derselben besitzen die Zusammensetzung der Rosindulin-Salze, sind jedoch von diesem, sowie von sämmtlichen, bisher bekannten Isomeren desselben verschieden, wodurch einige Möglichkeiten für ihre Constitution eliminirt werden.

Ueber Anhaltspunkte zur Beurtheilung ist unter dem Kapitel »Constitution« weiter unten Einiges gesagt.

Nitrirung von Phenylnaphtophenazoniumnitrat.

Das Nitrat wurde nach früher[1]) gemachten Angaben aus dem Nietzki-Otto'schen Isomeren des Rosindulins der Formel



durch Entamidiren dargestellt.

Je 10 g desselben wurden, gut getrocknet, in 50 ccm stärkste, auf 0° abgekühlte Salpetersäure portionsweise eingetragen. Das Salz

[1]) Diese Berichte 29, 2969.

löste sich ohne Gasentwickelung rasch zu einer anfangs dunkelrothen, schnell dunkel-braungelb werdenden Flüssigkeit auf. Nach zwei- bis drei-stündigem Stehen in Eis verdünnt man die Lösung vorsichtig durch allmählichen Zusatz kleiner Stückchen Eis, wodurch bald ein bleibender, anfangs harziger, durch Reiben bald krystallinisch werdender Niederschlag entsteht. Man fährt mit dem Zusatz von Eis fort, bis dadurch keine Vermehrung der Ausscheidung mehr hervorgerufen wird und der Niederschlag deutlich krystallinisch geworden ist. Nun wird abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen, wobei ein Theil des Niederschlags im Kolben haften bleibt. Der abgesaugte Antheil wird in den Kolben zurückgebracht und das Ganze mit soviel Alkohol übergossen, dass dieser während des Schüttelns sämmtliche harzig gebliebenen Partien aufzulösen vermag, während die krystallinischen Theile nicht nur ungelöst bleiben, sondern an Menge zunehmen in Folge Krystallinischwerdens neuer Antheile. Man erwärmt nun bis auf 60°, kühlt auf 0° ab und saugt nach ¼ Stunde die krystallinische Ausscheidung ab, welche man mit kleinen Mengen eiskalten Alkohols wäscht. Die Krystalle bestehen grösstentheils aus dem schwerlöslichen Nitrat eines der beiden Mononitro-Derivate und sind zur Weiterverarbeitung genügend rein.

Filtrat und Waschalkohol werden vereinigt und tropfenweise Aether zugesetzt, bis eine bleibende, harzige, dunkle Ausscheidung beginnt. Man lässt absitzen, decantirt ab, erzeugt durch erneuten Aether-Zusatz eine nochmalige dunkle Ausscheidung und wiederholt dieses mit der jedesmal abdecantirten Flüssigkeit so oft, bis die Ausscheidung heller, braun und durchsichtig und die darüber stehende Flüssigkeit goldgelb und klar ist. Nun wird mit sehr viel Aether versetzt und 24 Stunden sich selbst überlassen.

Die Hauptmenge des leichtlöslichen Nitrats des zweiten Nitro-Derivates hat sich alsdann in Gestalt gelber, undeutlich krystallinischer Krusten abgeschieden. Dieselben sind nach dem Abdecantiren der Mutterlauge zur Weiterverarbeitung ebenfalls genügend rein. Die dunklen Zwischenfractionen enthalten noch gewisse Mengen des schwerlöslichen Nitrats, welches man daraus durch Lösen in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Aether isoliren kann. Die beiden so isolirten Hauptfractionen der Nitrate machen zusammen bis 90 pCt. der Theorie aus, sodass die in den Mutterlaugen verbliebenen Antheile wohl nur bei Verarbeitung sehr grosser Mengen einer weiteren Trennung und Reinigung unterworfen werden könnten.

Das schwer lösliche Nitrat ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig mit citronengelber Farbe, weit leichter in der Hitze löslich. Fluorescenz ist nicht zu bemerken. Durch Kochen der Lösung tritt Dunkelfärbung und Zersetzung ein.

Das leichter lösliche Nitrat ist ebenfalls citronengelb und löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol. Wenig Aether erzeugt in der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag, während durch viel Aether ziemlich vollkommene Fällung eintritt. Auch dieses Nitrat zeigt in Lösung keine Fluorescenz und wird durch Kochen zerstört, ein Verhalten, welches übrigens sämmtliche, bisher bekannte Nitro-Derivate der Azoniumkörper zeigen, sodass deren Reindarstellung immer mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Wir haben uns aus diesem Grunde mit Versuchen dazu nicht weiter aufgehalten und sind direct zur Reduction geschritten, da zu hoffen war, dass die entsprechenden Amine beständigere, wohl charakterisirte Substanzen darstellen würden. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist diese unsere Hoffnung nicht getäuscht worden.

Reduction des schwer löslichen Nitrats.

10 g desselben wurden in einem Kölbchen in ungefähr 50 ccm Alkohol vertheilt und in Antheilen soviel concentrirte Lösung von Zinnchlorid in starker Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt, bis die wiederholt umgeschüttelte Reactionsmasse auch nach einigem Stehen keine Veränderung mehr zeigte. Unter deutlicher Selbsterwärmung ging die Reduction der Nitrogruppe vor sich, indem bald ein dunkelgrüner, schliesslich dunkelbrauner Krystallbrei entstand.

Nach 1—1½ Stunde war die Reduction beendet, was man daran erkennt, dass die Masse erkaltet, braun wird und sich in Berührung mit Luft unter Grünfärbung oxydirt. Die ausgeschiedenen dunkelbraunen Krystalle, das Zinn-Doppelsalz des Leuko-Aminokörpers wurden abgesaugt und so lange mit kleinen Mengen kaltem salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen, bis die Mutterlauge entfernt war. Letztere schied gewöhnlich nach Zusatz von Salzsäure während des Stehens noch eine geringe, bedeutend weniger reine Krystallisation aus, deren Verarbeitung nicht lohnte.

Dagegen ist die recht beträchtliche erste Ausscheidung des Leuko-Zinndoppelsalzes sehr rein. Dieselbe wurde nach folgendem Verfahren in das Chlorid des neuen Aminophenylnaphtophenazoniums verwandelt. Man brachte den Krystallbrei in einen Kolben von ca. 1 L, setzte 100 ccm eines Gemisches von 25 Theilen Alkohol und 75 Theilen Wasser hinzu und erhitzte unter Durchsaugen von Luft längere Zeit zum Sieden. Hierbei wird das Doppelsalz unter Abscheidung von unlöslichem Zinnhydroxyd zum Theil zersetzt, das Chlorid des Leukokörpers geht in Lösung und wird in dieser rasch zum Farbstoff oxydirt, indem sich die Flüssigkeit schnell intensiv blaugrün färbt. Da hierbei gleichzeitig Salzsäure frei wird, so geht die Reaction nicht zu Ende. Daher lässt man nach einstündigen Erhitzen absitzen, giesst die grüne Lösung durch ein Faltenfilter vor-

sichtig ab, fügt zum Rückstand im Kolben von Neuem 100 ccm des verdünnten Alkohols und wiederholt dieses Auskochen und Abfiltriren so oft, bis der ungelöste Rückstand aus rein hellgrauem Zinnhydroxyd besteht.

Die vereinigten, dunkelgrünen, alkoholischen Extracte neutralisirt man zunächst durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat-Lösung bis zur schwach sauren Reaction, lässt den Alkohol durch mehrtägiges Stehen an der Luft in einer flachen Schale verdunsten und salzt dann mit festem Kochsalz den Farbstoff aus. Derselbe besitzt Neigung zum ölförmigen Ausfallen, wird jedoch beim Reiben und Schütteln sandig krystallinisch. Man saugt die Krystalle ab, löst in wenig heissem Wasser, filtrirt die grünlich-blaue Lösung und vermischt mit dem gleichen Volum einer gesättigten Kochsalzlösung. Nach 24 Stunden hat der Farbstoff sich in sehr reinem Zustande in Gestalt violettglänzender kleiner Prismen grösstentheils ausgeschieden. Der Rest kann aus der Mutterlauge mit festem Natriumnitrat als Nitrat fast vollkommen gewonnen werden. Beide Salze, Chlorid wie Nitrat, wurden nochmals aus siedendem Alkohol einmal umkrystallisirt und dann zur Analyse bei 110° getrocknet.

Iso-Rosindulin No. 8.

Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3 . Cl$. Das aus Alkohol krystallisirte, vollständig reine Salz bildet violet-metallisch glänzende, kurze Prismen, welche sich in Wasser mit grünstichig-blauer, in Alkohol mit rein grüner Farbe auflösen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist goldgelb und geht auf Wasserzusatz über Gelb in Grün und durch Neutralisation in Blau über. Keine dieser Lösungen, welche bitter schmecken, zeigt Fluorescenz. Nach den analytischen Resultaten liegt ein mit Rosindulinchlorid isomeres Chlorid vor, das achte der bisher bekannten. Es hält bei 110° noch ein Molekül Krystallwasser zurück.

$C_{22}H_{16}N_3Cl + H_2O$. Ber. C 70.30, H 4.79, N 11.18, Cl 9.45.
Gef. » 70.40, » 5.03, » 11.27, » 9.75.

Die Lösung dieses Chlorids giebt mit vielen Metallsalzen, sowie mit Salpetersäure, Nitraten, Bichromaten u. s. w. schwer- bis nicht-lösliche krystallinische Niederschläge. Von diesen sind die folgenden analysirt worden.

Nitrat, $C_{22}H_{16}N_3 . NO_3$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, concentrisch gruppirte, violet glänzende, kleine Prismen, in kaltem Wasser wenig, weit mehr in siedendem löslich.

$C_{22}H_{16}N_3 . NO_3$. Ber. N 14.58. Gef. N. 14.30.

Platin-Doppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, ist ein in Wasser kaum lösliches, grünschwarzes Pulver, welches zur Analyse bei 120° getrocknet wurde.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.48. Gef. Pt 19.23.

Bichromat, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, dunkelgrünes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver, zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 12.09. Gef. Cr 11.96.

Reduction des leichtlöslichen Nitrats.

Diese Operation wurde genau so ausgeführt, wie die Reduction des schwer löslichen Nitrats. Man erhält ebenfalls ein gut krystallisirtes Zinn-Doppelsalz des Leuko-Körpers, welches nach dem beschriebenen Verfahren in das Chlorid des Farbstoffes verwandelt werden konnte. Letzteres wurde aus Alkohol schliesslich in deutlich ausgebildeten, langprismatischen Krystallen von fast der gleichen Farbe wie das Isomere erhalten.

Iso-Rosindulin No. 9.

Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3.Cl$. Das aus Alkohol krystallisirte, völlig reine Salz löst sich leicht in Wasser mit dunkelblauer, etwas in's Violette ziehender, in Alkohol dagegen mit blaugrüner Farbe auf. Es ist in beiden Lösungsmitteln leichter löslich, als Isorosindulinchlorid No. 8. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, durch Verdünnen über Gelb in Violetblau übergehender Farbe. Die Analyse zeigt, dass auch hier ein mit Rosindulinchlorid isomeres Salz vorlag, womit deren Zahl auf neun ansteigt.

$C_{22}H_{16}N_3Cl$. Ber. C 73.84, H 4.47, N 11.74, Cl 9.93.
Gef. » 74.15, » 4.45, » 11.59, » 10.11.

Auch die wässrige Lösung dieses Chlorids giebt mit Platinchlorid, Bichromaten, Jodkalium u. s. w. schwer- bis nicht-lösliche, krystallinische, dunkelblaugrün gefärbte Niederschläge. Von diesen wurden die folgenden analysirt.

Platin-Doppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, ist ein dunkelblauer krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.48. Gef. Pt 18.50.

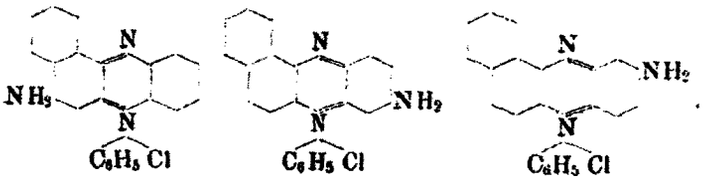
Bichromat, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, grüner, krystallinischer, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 12.09. Gef. Cr. 11.62.

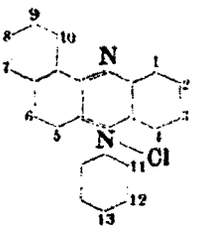
Constitution der Isorosindoline Nr. 8 und 9.

Dieselbe kann mit Hülfe der heute vorliegenden Mittel zwar noch nicht genau bestimmt werden; jedoch kann die Anzahl der an und für sich vorhandenen Möglichkeiten ziemlich eng begrenzt werden.

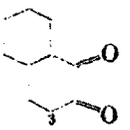
Da sich beide neuen Isomeren vom Phenylnaphtophenazonium ableiten, von welchem 13 Aminoderivate möglich und 3 bekannt sind, nämlich die folgenden:



so reducirt sich die Anzahl der Möglichkeiten zunächst auf 10. Nun ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Nitrogruppe in das am Stickstoff befindliche Phenyl eintritt, sehr gering und zwar deswegen, weil es bekannt ist, dass die Gegenwart einer Aminogruppe in diesem Phenyl auf die Farbe der Azoniumkörper nur einen minimalen Einfluss hat. Im Gegentheil ist aber hier dieser Einfluss enorm gross, grösser als in allen bekannten Fällen. Schliesst man danach diese drei Möglichkeiten aus, so bleiben noch 7 übrig. Fragt man sich nun, welche von diesen 7 die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben, so kommen nach dem Schema

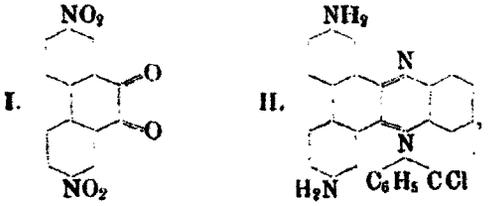


hauptsächlich die Stellen 1, 4 und 5 in Betracht. Für dieselben spricht die Thatsache, dass im β-Naphtochinon



bei der Behandlung mit Salpetersäure die Nitrogruppe in die Stelle 3 geht. Dieser Stelle entsprechen im Azoniumkern die erwähnten Stellen 1, 4 und 5, falls man die Verlegbarkeit der Doppel-Bindungen berücksichtigt. Zu Gunsten dieser Annahme fällt sodann noch der Umstand in's Gewicht, dass die Einführung einer Aminogruppe in Ortho-Stellung zum Azin- oder Azonium-Stickstoff in der That die Farbe nach Grün zieht, wie das Beispiel des kürzlich beschriebenen grünen Isophenosafranins zeigt. Es ist aber auch denkbar, dass der

zweite Naphtalinkern, also eine der Stellen 7, 8, 9 und 10 bei der Nitrirung betheiligt, ist. Phenanthrenchinon liefert durch Nitriren ein Dinitroderivat der Formel I,



aus welcher eine grün gefärbte Azonium-Verbindung der Formel II erhalten wurde. Dieselbe ist in der folgenden Mittheilung beschrieben.

Weitere Versuche werden die Richtigkeit obiger Schlussfolgerungen ergeben müssen.

Genf, Universitätslaboratorium. September 1899.

413. F. Kehrmann und Zenaide Kikine: Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline.

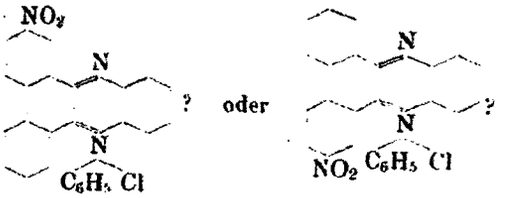
(Eingegangen am 9. October.)

Phenanthrenchinon liefert durch entsprechende Behandlung mit rauchender Salpetersäure mehrere Nitroderivate[1]), von denen hauptsächlich ein Mono- und ein Di-Derivat isolirt worden sind. Wir haben ein bei 161—162° schmelzendes Mononitroproduct in annähernd reinem Zustande und ein bei 279° schmelzendes Dinitroproduct erhalten. Letzteres war leicht vollkommen zu reinigen und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Graebe[2]) beschriebenen Körper überein. Dagegen konnte das von Anschütz beschriebene Mononitrophenanthrenchinon vom Schmp. 257° nicht erhalten werden. Das Nähere über diese Nitroderivate findet sich in der Dissertation des Einen von uns. Hier soll darauf nicht näher eingegangen und lediglich die daraus mittels Phenyl-o-phenylendiamin erhaltenen Azoniumverbindungen beschrieben werden.

[1]) Anschütz und Schultz, diese Berichte 9, 1404; Schmidt, diese Berichte 12, 1156; Strasburger, diese Berichte 16, 2346; Schultz, Ann. d. Chem. 203, 108.

[2]) C. Graebe, Ann. d. Chem. 167, 144.

Mononitroflavindulin,



10 g des bei 161° schmelzenden, feingepulverten Mononitroderivates wurden in ungefähr 50 ccm Eisessig suspendirt. 1 Mol.-Gew. Phenyl-o-phenylendiaminchlorhydrat hinzugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur das Gemisch unter zeitweiligem Schütteln sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen war klare Lösung eingetreten. Nun wurde stark mit Wasser verdünnt, einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt und der geringe flockige Niederschlag durch ein Faltenfilter abfiltrirt. Beim Sättigen mit festem Kochsalz fällt nunmehr die Azoniumverbindung ziemlich vollständig als gelbes Krystallpulver aus, welches abgesaugt und mit ganz wenig Eiswasser gewaschen wurde. Dann wird dasselbe in einem Kolben in ganz wenig kaltem Alkohol gelöst und tropfenweise Aether zugesetzt. Enthielt das angewandte Mononitrophenanthrenchinon etwas Dinitroderivat, so bleibt beim Aufnehmen mit Alkohol ein schwer löslicher Antheil ungelöst und man kann durch vorsichtigen Aetherzusatz die Dinitroazoniumverbindung fast vollkommen zur Ausscheidung bringen, ohne dass das Mononitroproduct auskrystallisirt. Glaubt man diesen Punkt erreicht zu haben, so lässt man absetzen, giesst dann ab und versetzt mit soviel Aether, dass der Mononitrokörper zu krystallisiren beginnt. Nach einigen Tagen haben sich alsdann aus der zur Verhinderung der Aetherverdunstung verstopft gehaltenen Lösung concentrisch gruppirte, dicke Krystalle abgesetzt, welche von der Mutterlauge und der geringen Quantität gleichzeitig etwa ausgeschiedenen Dinitrokörpers getrennt und nochmals aus ganz wenig Alkohol krystallisirt werden. Man erhält schliesslich dicke, bernsteingelbe, durchsichtige Prismen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Diese Lösungen sind goldgelb gefärbt und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, beim Verdünnen mit Wasser durch Braunroth in Citronengelb übergehender Farbe. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$C_{26}H_{16}N_3ClO_2$. Ber. C 71.41, H 3.70, N 9.61, Cl 8.12.
Gef. » 71.30, » 3.81, » 9.09, » 8.30.

Das Platindoppelsalz bildet einen in Wasser unlöslichen, rothgelben, krystallinischen Niederschlag, welcher bei 110° getrocknet wurde.

$(C_{26}H_{16}N_3ClO_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 16.09. Gef. Pt 16.34.

Das Bichromat, rothgelber, flockiger Niederschlag, in Wasser fast unlöslich, wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{26}H_{18}N_3O_2)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 14.90. Gef. Cr_2O_3 14.81.

Monaminoflavindulin.

Das Bromid dieser Verbindung von der Zusammensetzung $C_{26}H_{18}N_3Br$ wurde auf folgende Art erhalten. Die concentrirte alkoholische Lösung des Nitrochlorids, wurde mit einer concentrirten Lösung von 5 Mol.-Gew. krystallisirtem $SnCl_2$ in starker Salzsäure versetzt. Sofort färbte sich die Masse unter starker Erwärmung dunkel und schied ein braunrothes Zwischenproduct in Form eines dicken Krystallbreies aus. Nach Zusatz von mehr Alkohol verschwindet dieses bei fortgesetztem Erwärmen, die Flüssigkeit wird hellgelb und scheidet dann während des Erkaltens und besonders reichlich auf Zusatz von Salzsäure das Zinndoppelsalz des Leukoaminokörpers in Gestalt grünlich-gelber Nadeln ziemlich vollständig aus. Zur Ueberführung in den Farbstoff wurde das Salz abgesaugt, in reinem Alkohol suspendirt und mit einer concentrirten wässrigen $FeCl_3$-Lösung in geringem Ueberschuss versetzt. Fast sofort erstarrte die ganze Masse zu einem Brei grünschwarzer Nädelchen, ein Gemisch von Zinndoppelsalz und Eisendoppelsalz des Farbstoffs. Zur Entfernung von Eisen und Zinn löst man die abgesaugten und mit Aether-Alkohol gewaschenen Krystalle in Wasser, versetzt mit einem geringen Ueberschuss von Natriumacetat, lässt einige Zeit stehen und filtrirt. Das Filtrat wird mit festem Bromnatrium ausgesalzen, das abgesaugte Salz nochmals in Wasser gelöst und ausgesalzen und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält schliesslich das reine Salz in Gestalt langer, dunkelgrüner Nadeln, welche sich in reinem Wasser leicht mit grünbrauner Farbe lösen. Englische Schwefelsäure löst schmutzig purpurfarben. Durch Verdünnen mit Wasser wird dann die Lösung citronengelb und nach dem Neutralisiren olivenbraun. Alkohol löst mit olivengrüner Farbe ohne sichtbare Fluorescenz.

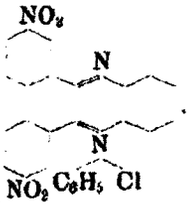
Zur Analyse wurde das Salz bei 110—120° getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_3Br$. Ber. C 69.02, H 3.98, N 9.29, Br 17.70.
Gef. » 68.74, » 4.38, » 9.54, » 17.99.

Das Bichromat, $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$, ist ein grüner, flockiger, bald krystallinisch werdender, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher bei 110—120° getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 15.85. Gef. Cr_2O_3 15.84.

Dinitroflavindulinchlorid,



50 g des bei 279° schmelzenden, gut gereinigten Dinitrophenanthrenchinons wurden in etwa 200 ccm Eisessig suspendirt, mit 1 Mol.-Gew. Orthoaminodiphenylaminchlorhydrat versetzt und das Ganze unter zeitweisem Schütteln so lange bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis in dem auskrystallisirten Condensationsproduct keine Partikelchen des Chinons mehr sichtbar waren. Dann wurde die Krystallmasse abgesaugt, mit etwas Eisessig gewaschen und aus diesem Lösungsmittel zweimal umkrystallisirt. So wurden citronengelbe, kleine, prismatische Krystalle erhalten, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, ziemlich gut in siedendem Alkohol und weit besser in heissem Eisessig löslich sind. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit bräunlich-blutrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in citronengelb übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 120—130° getrocknet.

$C_{26}H_{15}N_4O_4Cl$. Ber. C 64.66, H 3.10, N 11.60.
Gef. » 64.59, » 3.42, » 10.70.

In Folge grosser Schwerverbrennlichkeit des Salzes fiel eine Reihe von Stickstoffbestimmungen um ca. 1 pCt. zu niedrig aus.

Diaminoflavindulinsalze.

Die Reduction des Dinitrochlorids vollzieht sich unter denselben Bedingungen und unter ähnlichen Erscheinungen, wie diejenige des Mononitrokörpers. Die als Zwischenproduct auftretenden rothbraunen Krystalle wurden abgesaugt und durch längeres Erwärmen mit Alkohol, Zinnchlorür und Salzsäure in Lösung gebracht. Nachdem eine hellgrünlich-gelbe Lösung entstanden war, wurde der grösste Theil des Alkohols verjagt, abgekühlt, mit Salzsäure versetzt und die graugelbe Krystallmasse des Zinndoppelsalzes vom Leukokörper abgesaugt. Zur Ueberführung in den Farbstoff wurden die Krystalle in wenig Alkohol suspendirt und tropfenweise eine concentrirte Eisenchloridlösung hinzugefügt, wodurch zunächst Alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung ging, um auf Zusatz von mehr Eisenchlorid und viel Salzsäure fast vollkommen wieder in Gestalt eines Gemenges der Zinn- und Eisen-Doppelsalze des Farbstoffs auszufallen. Der abgesaugte Niederschlag wird in Wasser gelöst, die braungrüne Lösung

mit Natriumcarbonat fast neutralisirt, zum Sieden erhitzt, wodurch Zinn und Eisen als Hydroxyde ausfallen, und das dunkelgrüne Filtrat mit festem Bromnatrium ausgesalzen. Man saugt ab, löst in siedendem Wasser, salzt nochmals mit Bromnatrium aus und wiederholt diesen Process noch ein drittes Mal. Schliesslich krystallisirt man einmal aus Alkohol um. Man erhält so stahlglänzende, kurze, dicke Prismen von schwarzgrüner Farbe, welche sich in Wasser und Alkohol nicht gerade leicht mit gelblich-grüner Farbe auflösen. Diese Lösungen fluoresciren nicht. Englische Schwefelsäure löst bräunlich-blutroth; durch Verdünnen mit Wasser wird die Lösung goldgelb und durch Neutralisiren gelbgrün. Zur Analyse wurde das Bromid bei 120° getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_4Br$. Ber. C 66.80, H 4.06, N 11.99, Br 17.13.
Gef. » 66.87, » 4.19, » 10.70, » 17.23.

Auch hier gelang es nicht, sämmtlichen Stickstoff auszutreiben, sodass durchschnittlich 1 pCt. zu wenig erhalten wurde.

Das Bichromat, $(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$, bildet einen dunkelgrünen, in Wasser unlöslichen, pulverigen Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 15.44. Gef. Cr_2O_3 15.44.

Constitution der Aminoflavinduline.

Die Constitution des Monaminokörpers ist einstweilen hypothetisch, weil diejenige des zu seiner Darstellung dienenden Mononitrophenanthrenchinons noch unbekannt ist. Dagegen ist die Structurformel des Diamins durch den Umstand bestimmt, dass, wie Schultz[1]) nachgewiesen hat, im Dinitrophenanthrenchinon von Graebe die beiden Nitrogruppen die Parastellung zur Diphenylbindung einnehmen.

Genf, September 1899. Universitätslaboratorium.

414. Carl Bülow: Ueber das [inact. b.*p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und seine Abkömmlinge.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 2. Oct., mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe[2]), verhält sich eine alkalische Lösung des *p*-Nitroisodiazobenzolnatriums (Nitrosaminroth der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik) graduell verschieden gegen die mit Soda versetzten Lösungen von »Componenten« der aromatischen Reihe — z. B. dem R-Salz — einerseits, und gegen die der

[1]) Ann. d. Chem. 203, 108. [2]) Diese Berichte 31, 3123.

aliphatischen Reihe — z. B. dem Acetessigester — andererseits. Denn während die Isodiazoverbindung unter sonst gleichen zeitlichen und örtlichen Bedingungen mit jenem noch kaum merklich reagirt hat, kuppelt sie sich dagegen mit diesem verhältnissmässig leicht und glatt. Die entstehenden Combinationsproducte sind, in den untersuchten Fällen, nicht als Hydrazone, sondern als wirkliche Azokörper aufzufassen, in denen das mit dem chromophoren . N : N . in directer Verbindung stehende saure Methinmolekül, bezw. der aliphatische .CH . CO-Complex, oder aber vielleicht seine tautomere .C : C . OH-Form als die auxochrome Gruppe[1]) der Fettreihe angesehen werden muss. Sie ist in tinctorieller Beziehung den auxochromen NH_2- und OH-Molekülen aromatischer Componenten an die Seite zu setzen.

In Verfolg der Beobachtungen habe ich gefunden, dass, ganz ähnlich dem Acetessigester, auch Benzoylaceton in alkoholisch-alkalischer Lösung schnell und sicher mit »Nitrosaminroth« gekuppelt werden kann, was jetzt um so auffallender erscheint, als nach neueren Untersuchungen von Hantzsch[2]) eine hydrolytische Spaltung des »*p*-Nitro-Antidiazobenzolnatriums« nicht stattfindet.

Da die Lösung des erhaltenen Kuppelungsproductes wiederum äusserst charakteristische Farbenerscheinungen zeigt, wenn man sie mit Alkalien versetzt und dann Kohlensäure einleitet, so findet auch hier meine Anschauung über die auxochrome Natur des sauren, oben genannten Complexes in chromogener Azobindung eine weitere Stütze.

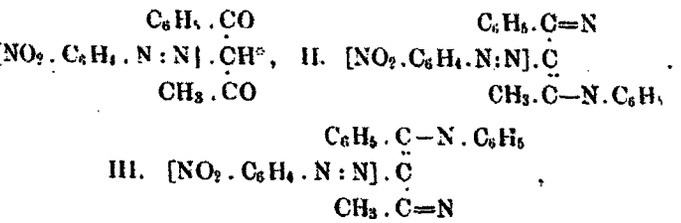
Es lässt sich ferner durch die Bildung von Pyrazol-[3]) und Isoxazolon-Derivaten einwandfrei beweisen, dass das Methylenkohlenstoffatom des aliphatischen Componenten an das benachbarte Stickstoffatom nicht doppelt, sondern nur einfach gebunden sein kann. Das aber heisst nichts anderes als: durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzoylaceton, entstehen unter bestimmten Bedingungen wirkliche Azokörper im Sinne folgender Gleichung:

$$NO_2 . C_6H_4 . N : N . ONa + \begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ CH_2 \\ CH_3 . CO \end{matrix} = [NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ CNa \\ CH_3 . CO \end{matrix} + H_2O.$$

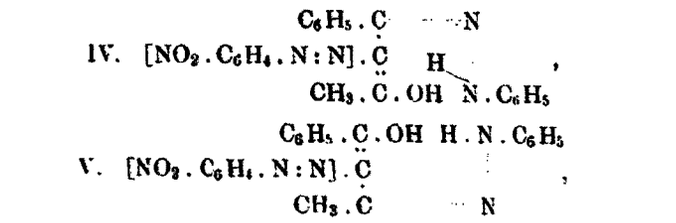
Da das Natriumatom der durch die Combinationsformel gekennzeichneten Substanz nur äusserst lose mit dem organischen Rest verbunden ist, so dissociirt das Metallion der salzartigen Verbindung bei einiger Verdünnung der Reactionsflüssigkeit zum Theil im Entstehungsmomente, zum Theil beim Auswaschen des auf einem Filter gesam-

[1]) Diese Berichte 32, 198. [2]) Diese Berichte 32, 1110.
[3]) Diese Berichte 21, 1697.

melten Kuppelungsproductes mit viel Wasser, indem dabei die gelbgefärbte Grundsubstanz, das [imact. h. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton entsteht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder starker Essigsäure erhält man einen vollkommen einheitlich krystallisirenden, scharf zwischen 141 und 142° schmelzenden Körper, dem nur die Diketoformel I zuertheilt werden kann; denn in ihm muss sich das mit einem Stern versehene Wasserstoffatom in labiler Gleichgewichtslage zwischen den beiden sauren Gruppen: $.C(:O).C_6H_5$ und $.C(:O).CH_3$ befinden, weil durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf seine alkoholische, alkoholisch-salzsaure oder essigsaure Lösung zwei isomere Pyrazole entstehen, denen nur die Constitutionsformeln II und III



zukommen können. Das aber ist nur so zu deuten: Das oscillirende Wasserstoffatom[1]) wird durch den Eintritt des zweiwerthigen Phenylhydrazinrestes in eine der beiden Ketogruppen sofort aus seiner Lage verschoben, indem sich die beiden Enolformeln IV und V



bilden, die dann unter Wasserabspaltung in die Pyrazole II und III übergehen.

Dieser Auffassung, welcher durchweg die Azoformel zu Grunde gelegt werden muss, stehen nicht die geringsten Bedenken entgegen, im Gegensatz zu der von anderen Forschern gegebenen Formulirung, wonach die Einwirkungsproducte von Diazobenzol auf β-Diketone als Hydrazone zu betrachten sind. Wäre das auch hier der Fall, so müsste nicht nur, ganz abgesehen von weiteren, rein chemischen Bedenken, der Imidwasserstoff des Phenylhydrazinrestes in neben-

[1]) Diese Berichte 5, 463; Ann. d. Chem. 162, 86; 279, 188.

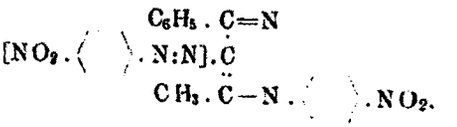
stehender Formel der Träger der sauren Eigenschaften der Verbindung sein:

$$NO_2 . C_6H_4 . \overset{\bullet}{N}H . N : \overset{CO . C_6H_5}{\overset{\cdot}{C}} \quad ,$$
$$\underset{CO . CH_3}{\cdot}$$

und bei Entstehung des Pyrazolringes über zwei dazwischen liegende Atome wandern, sondern es müsste dabei auch eine doppelte Verschiebung der zweifachen Bindung stattfinden, um endlich doch wieder die Azogruppe zu erzeugen, ohne deren Existenz ja das ganze Condensationsmolekül überhaupt nicht denkbar ist.

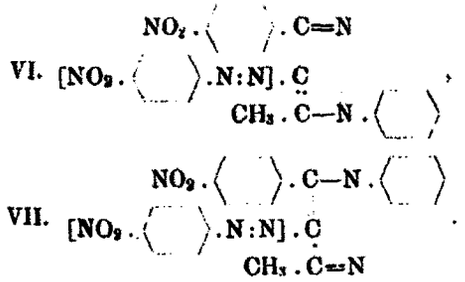
Aus dem [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton lässt sich denn auch, der Sachlage entsprechend, unter geeigneten Bedingungen ein tief violet gefärbtes, in verdünnten Alkalien unverändert lösliches Kaliumsalz herstellen, während die aus jenem zu gewinnenden isomeren Azopyrazole II und III, als chromogene Körper ohne auxochrome Gruppen, alle Eigenschaften dieser Körperklasse zeigen. Sie sind orangeroth gefärbt, unzersetzt destillirbar, sehr leicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, lassen sich direct sulfuriren, und sind, da sie im heterocyclischen Kern ein metallvertretbares Wasserstoffatom nicht besitzen, selbst in siedenden, verdünnten Aetzalkalien unlöslich.

Wie ich früher nachweisen konnte, entsteht bei der Spaltung des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters durch tagelanges Kochen mit concentrirter Salzsäure das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon, welches identisch ist mit dem Nitrirungsproduct des 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolons. Nicht ganz so hier; denn wenn schon aus dem [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton auf die gleiche Weise das 1-*p*-Nitrophenyl-3-(5)-phenyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-(3)-methylpyrazol von der Formel:



zu gewinnen ist, in welcher jedoch Methyl und Phenyl ihre Stellungen vertauscht haben können, so entsteht jedoch durch directe Behandlung des Azopyrazols mit Salpetersäure kein entsprechendes Nitrirungsproduct. Man gelangt indessen zu 2 stellungsisomeren Dinitrokörpern, wenn man zunächst das [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton nitrirt und das gewonnene Product in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin condensirt. Da bei der Nitrirung die Nitrogruppe zweifelsohne in die Parastellung des zum Benzoylaceton gehörenden Phenyls tritt, so müssten die aus ihm zu gewinnenden

neuen Condensationsproducte als 1-Phenyl-3- (bezw. 5-)*p*-nitrophenyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5- (bezw. -3)-methylpyrazol bezeichnet und ihnen die Constitutionsformeln VI bezw. VII zuertheilt werden:

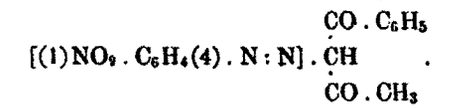


Sie unterscheiden sich von jener obigen dadurch, dass nicht das am Stickstoff-, sondern das am 3-Kohlenstoff-Atom sitzende Phenyl die Nitrogruppe trägt.

Ganz ähnlich liegen im Allgemeinen die Verhältnisse, wenn man die genannten fett-aromatischen Azocombinationen mit Hydroxylamin oder Semicarbazid zu Isoxazolonen oder phenylärmeren Pyrazolen condensirt. Vor der Hand besteht allerdings der Unterschied, dass stellungsisomere Mononitrokörper, entsprechend den Formeln II und III, noch nicht aufgefunden wurden. Die diesbezüglichen Verhältnisse sind, um Wiederholungen zu vermeiden, im experimentellen Theil erörtert worden.

Experimenteller Theil.

[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton.



10 g Benzoylaceton wurden in 300 ccm Alkohol (96 pCt.) heiss gelöst und zur abgekühlten Lösung hinzugegeben: 47 g einer 25-procentigen Paste von *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium (Nitrosaminroth der B. A. S. F.), 400 ccm Wasser und 15 ccm einer 10-procentigen Sodalösung. Sofort nach dem Zusammenmischen färbt sich die Reactionsflüssigkeit rothbraun, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Azokörpers. Nach 12-stündigem Stehen wird das Rohproduct abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen und unter Zusatz von wenig Essigsäure aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 14 g.

Aendert man den Versuch in der Weise ab, dass man zum Schluss Kohlensäure einleitet, um etwa noch unverändertes Nitrosaminroth in die active Diazoverbindung umzulagern, so hat diese Operation

auf die Ausbeute gar keinen Einfluss. Es entstanden aus 20 g Benzoylaceton 26 g des reinen, bei 141—142° schmelzenden Combinationsproductes.

[inact. u. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton krystallisirt aus heissem Alkohol oder aus Essigsäure in bräunlich-gelben, derben, gezähnten Blättern. Es ist ferner löslich in Aceton, Benzol und Toluol, kann aber aus letzteren Lösungsmitteln durch Zusatz von Ligroïn wieder abgeschieden werden. Von verdünnten Alkalien wird es beim schwachen Erwärmen mit violetrother Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Säuren fällt die Substanz wieder unverändert aus. Das Gleiche ist der Fall, wenn man den fettaromatischen Körper mit Ammoniak selbst in der Siedehitze behandelt: er bleibt unverändert. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rein gelber Farbe auf, die sich nicht verändert, wenn man Kaliumbichromat, Eisenchlorid oder Amylnitrit hinzufügt. Selbst nach 14-tägigem Stehenlassen der concentrirten schwefelsauren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur war keine Veränderung vorgegangen; denn beim Eintragen in Eiswasser schied sich wieder die bei 141—142° schmelzende Substanz aus. Cyankalium in essigsaurer Lösung war ohne Einwirkung auf das [inact. u. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton.

0.2690 g Sbst.: 0.6073 g CO_2, 0.1086 g H_2O.
0.2210 g Sbst.: 27.2 ccm N (15°, 726 mm).
0.2183 g Sbst.: 26.9 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{16}H_{13}N_3O_4$ (Mol.-Gew. 311). Ber. C 61.73, H 4.18, N 13.51.
Gef. » 61.30, » 4.2, » 13.7. 13.79.

[inact. u. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylacetonkalium,

$$[NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \begin{matrix} CO . C_6H_5 \\ \dot{C}K \\ CO . CH_3 \end{matrix},$$

erhält man, wenn man [inact. u. *p*-Nitranilin-azo]benzoylaceton unter Erwärmen in 10-procentiger Kalilauge auflöst. Beim langsamen Erkalten, und am besten nach Zusatz von etwas Alkohol, krystallisirt das Salz in grossen, rothviolet schimmernden Blättchen aus, die auf Thonteller gestrichen und im Exsiccator bei niederer Temperatur getrocknet wurden. Es löst sich in Wasser, welches eine kleine Menge freien Alkalis enthält, mit rothvioletter Farbe, dissociirt aber durch Schütteln mit viel reinem Wasser; aus seinen alkalischen Lösungen scheidet sich dementsprechend durch Kohlensäure die organische Grundsubstanz aus.

0.1709 g Sbst.: 0.0409 g K_2SO_4 = 0.0183 g K.

$C_{16}H_{12}N_3O_4 . K + 2aq$. Ber. K 10.13. Gef. K 10.71.

[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylacetonmethylimid,

$$[NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \overset{\cdot\cdot}{C}(OH)C_6H_5 \quad CH_3 . C : N . CH_3$$

bezw. $[NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \overset{\cdot\cdot}{C}$.

$$C(OH)CH_3$$

Von den zwei möglichen isomeren Körpern, welche durch die Einwirkung von Monomethylamin auf [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton gewonnen werden können, hat sich bis jetzt nur einer auffinden lassen. Er entsteht, wenn man eine warme alkoholische Lösung des Combinationsproductes mit überschüssigem wässrigem Methylamin (33 proc.) versetzt. Sie färbt sich dadurch sofort blauroth, und nach längerem Stehen scheidet sich in orangefarbenen Nadeln eine bei 155° schmelzende Verbindung aus, die abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Sie lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aus Alkohol umkrystallisiren, zerfällt dagegen leicht in ihre Bestandtheile beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure. Setzt man der gelben alkoholischen Lösung wenig Methylamin zu, so tritt wieder die blaurothe Färbung auf, die bei starkem Verdünnen verschwindet. Die Erscheinung kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass die in der nöthigen Menge hinzugefügte Base unter Austritt von Wasser an Stelle der Hydroxylgruppe tritt, um etwa die unbeständige, blauroth gefärbte Verbindung

$$[NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \overset{\cdot\cdot}{C}(CH_3 . NH . C . C_6H_5) \quad CH_3 . N : C . CH_3$$

zu bilden, welche durch reichliche Verdünnung hydrolytisch gespalten und in das gelb gefärbte Methylimid zurückverwandelt wird.

0.1309 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 737 mm).
0.0939 g Sbst.: 14.85 ccm N (28.8°, 737 mm).

$C_{17}H_{16}N_4O_3$ (Mol.-Gew. 324). Ber. N 17.29.
Gef. » 17.65, 17.43.

[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]benzoylacetonphenylimid,

$$[NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \overset{\cdot\cdot}{C}(C_6H_5 . C . OH) \quad CH_3 . C : N . C_6H_5$$

bezw. $[NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \overset{\cdot\cdot}{C}$.

$$C_6H_5 . C : N . C_6H_5 \quad CH_3 . C . OH$$

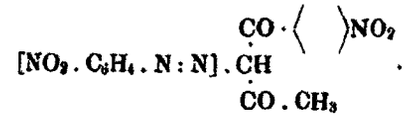
5 g [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]benzoylaceton werden mit 10 g Anilin eine Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 12 Stunden fügt man 30 ccm Alkohol hinzu und krystallisirt das nach längerem

Stehen abgeschiedene Product aus Alkohol um. Lässt man die alkoholische Lösung ganz langsam abkühlen, so erhält man lange, orangebraune Nadeln vom Schmp. 146°. Ausbeute 3 g. Der Körper löst sich in Säure; erhitzt man zum Sieden, so tritt plötzliche Trübung der Flüssigkeit ein unter Abscheidung des ursprünglichen Azokörpers, ein Beweis, dass die Condensation nicht bis zur Chinolinbildung fortgeschritten ist. Dass im Molekül ein saures Wasserstoffatom vorhanden ist, geht aus der blaurothen Färbung der Lösung hervor, die entsteht, wenn man eine kleine Menge der Verbindung mit stark verdünntem Aetzalkali behandelt. Fügt man Essigsäure im Ueberschuss hinzu, so fällt sie unverändert, unter Farbenumschlag nach Orange hin, aus, ein Verhalten, dessen Erklärung in denselben Ursachen zu suchen ist wie beim [Inact. b. *p*-Nitranilin-azo]benzoylacetonmethylimid.

0.1255 g Sbst.: 0.3135 g CO_2, 0.0535 g H_2O.
0.1360 g Sbst.: 0.3398 g CO_2, 0.0559 g H_2O.

$C_{29}H_{18}N_4O_3$. Ber. C 68.39, H 4.76.
Gef. » 68.14, 68.14, » 4.73, 4.56.

[Inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-nitrobenzoylaceton,



2g [Inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton werden mit 40 ccm reiner Salpetersäure bei 15° übergossen. Es bildet sich nach kurzem Stehen zunächst eine in hellgelben Nadeln krystallisirende, salzartige Verbindung, kein Nitrirungsproduct, aus welcher durch Wasserzusatz wieder das unveränderte Ausgangsmaterial abgeschieden werden kann.

Lässt man dagegen die Temperatur langsam auf 27° steigen und erhält sie 15 Minuten lang, so tritt Nitrirung ein, was sich äusserlich dadurch bemerkbar macht, dass die Masse sich etwas dunkler gelb färbt und dickflüssiger wird. Man giesst in Wasser, filtrirt, wäscht zunächst mit Wasser, dann mit Natriumacetatlösung und schliesslich wiederum mit Wasser bis zum Verschwinden der Essigsäurereaction. Den Rückstand krystallisirt man zuerst aus 90-procentiger Essigsäure um und erhält so ein zwischen 160° und 185° schmelzendes Product, welches durch längeres Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler in Lösung gebracht wird. Beim Erkalten krystallisirt das Nitrirungsproduct in feinen, gelben, verfilzten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 198—199° liegt. Aus der Mutterlauge lässt sich eine kleine Menge nicht veränderter Substanz zurückgewinnen.

Das [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]nitrobenzoylaceton löst sich leicht in Benzol, aus dem es durch Ligroïnzusatz wieder ausgefällt werden kann, und in Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, die durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht geändert wird. Verdünnte Aetzalkalilaugen nehmen es mit intensiv rothoranger Färbung auf, Essigsäurezusatz oder Einleiten von Kohlensäure scheiden die Verbindung unter Farbenumschlag wieder aus. Reducirt man die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so wird sie farblos und aus dem klaren Filtrat fällt Essigsäure eine noch nicht näher untersuchte Substanz in grauweissen Flocken.

0.1164 g Sbst.: 0.2297 g CO_2, 0.0364 g H_2O.
0.1174 g Sbst.: 0.2330 g CO_2, 0.0362 g H_2O.
0.0966 g Sbst.: 13.8 ccm N (731 mm, 16.4°).
0.0869 g Sbst.: 12.3 ccm N (731 mm, 17°).

$C_{16}H_{12}N_4O_6$. Ber. C 53.93, H 3.37, N 15.73.
Gef. » 53.81, 54.12, » 3.47, 3.42, » 15.98, 15.79.

[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Phenylhydrazin,



Erhitzt man äquivalente Mengen von [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Phenylhydrazin in alkoholischer, alkoholisch-essigsaurer, alkoholisch-salzsaurer oder in essigsaurer Lösung mit einander, so tritt schnell Rothorangefärbung ein, und es scheidet sich nach einiger Zeit, bei genügender Concentration, ein Theil des Azo-pyrazols in feinen, orangerothen Nädelchen ab. Am vortheilhaftesten arbeitet man in Eisessig, da in ihm das Condensationsproduct am leichtesten löslich ist. Zur Vollendung der Reaction erhält man die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde lang unter Rückfluss im Sieden und tröpfelt nun, ohne die Flamme zu entfernen, so lange Wasser hinzu, bis eben Krystallisation (A) beginnt, die durch weiteres Sieden sich langsam vermehrt. Man filtrirt kochend heiss und fällt aus dem Filtrat den Rest (B) des Azopyrazols durch Wasser aus.

Aus dem zuerst erhaltenen Product (A) gewinnt man durch wiederholte Krystallisation eine kleine Menge eines bei 211—212° schmelzenden Körpers, dem die Formel I zuertheilt wird, und der demgemäss zu bezeichnen ist als 1.3-Diphenyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-methylpyrazol, wobei bemerkt werden mag, dass ihm ebenso gut die Formel II zukommen kann, da ein Beweis für die gegenseitige Stellung der Phenylgruppen sich nicht erbringen liess.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Portion (B) aus siedendem Alkohol, erhält man die stellungsisomere Verbindung II in reichlicher Ausbeute. Ausser durch ihren bei 166—167° liegenden Schmelzpunkt unterscheidet sie sich äusserlich von I durch eine etwas hellere orangerothe Farbe ihrer Krystallnadeln, structurell durch die Stellung der C_6H_5-Gruppe. Sie muss demgemäss bezeichnet werden als 1.5-Diphenyl-3-methyl-4-[inact. *p*-Nitranilin-azo]-pyrazol. Da die einmal schmelzpunktreinen Verbindungen sich auf keine Weise in einander überführen liessen, so ist Structurisomerie anzunehmen, die ja auch als eine nothwendige theoretische Forderung erscheint. In Alkohol ist der Körper I weit schwerer löslich, als Körper II. Beide lösen sich äusserst leicht in aromatischen Kohlenwasserstoffen und werden aus diesen Lösungen nur schwierig durch Zusatz von viel Ligroïn wieder ausgefällt. Da in ihrem Molekül saure Wasserstoffatome nicht vorhanden sind, so sind sie indifferent gegen wässriges Alkali, in welchem sie sich nicht einmal spurenweise lösen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie leicht mit orangegelber Farbe auf, Wasserzusatz scheidet sie unverändert ab. Erwärmt man auf 250°, so tritt Sulfurirung ein, was daran zu erkennen ist, dass eine in Wasser gegossene Probe keine flockige Ausscheidung mehr hervorruft. Beim Uebersättigen mit Alkali bleibt die Lösung klar, während allerdings die Nuance sich nach orange hin verschiebt.

Körper I, Schmp. 211—212°. 0.2151 g Sbst.: 0.5407 g CO_2, 0.0788 g H_2O.
0.1843 g Sbst.: 30.3 ccm N (731 mm, 13°).

$C_{22}H_{17}N_5N_2$. Ber. C 68.93, H 4.43, N 18.28.
Gef. » 68.52, » 4.09, » 18.60.

Körper II, Schmp. 166—167°. 0.1458 g Sbst.: 0.3667 g CO_2, 0.0541 g H_2O.
0.1645 g Sbst.: 26.9 ccm N (731 mm, 14°).

Gef. C 68.58, H 4.11, N 18.40.

Gemisch von I u. II, Schmp. 161—171°. 0.1512 g Sbst.: 0.3809 g CO_2, 0.0606 g H_2O.
0.1271 g Sbst.: 0.3190 g CO_2, 0.0508 g H_2O.

Gef. C 68.70, 68.45, H 4.45, 4.44.

3(5)-Phenyl-5(3)-methyl-4-[inact. *p*-Nitranilin-azo]-pyrazol aus [inact. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Semicarbazid.

$$[NO_2 . C_6H_4 . N:N] . \overset{CH_3 . C:N}{\underset{C_6H_5 . C . NH}{C}} \quad \text{bezw.} \quad [NO_2 . C_6H_4 . N:N] . \overset{C_6H_5 . C:N}{\underset{CH_3 . C . NH}{C}}$$

5 g [inact. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und 3 g schwefelsaures Semicarbazid werden in 250 ccm Alkohol von 96 pCt., dem 20 ccm Wasser

zugesetzt worden waren, gelöst, und die Lösung 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die zunächst gelbe Flüssigkeit nimmt allmählich eine intensiv rothgelbe Farbe an, während sich gleichzeitig orange, glitzernde Kryställchen abscheiden. Filtrirt man ab und kocht die Mutterlauge nochmals unter Rückfluss, so kann man eine zweite Portion des Condensationsproductes erhalten. Gesammtausbeute an reiner Substanz 4.2 g. Der Schmelzpunkt der orangerothen Verbindung liegt bei 241°. Sie ist nicht löslich in verdünnten Säuren, spurenweise löslich in kalter, orangefarben löslich in heisser, verdünnter Alkalilauge, scheidet sich beim Erkalten indessen zum allergrössten Theil wieder unverändert ab; von concentrirter Schwefelsäure wird sie orangegelb aufgenommen, Bichromatzusatz ändert die Farbe nicht. Benzol löst das Pyrazol leicht, Ligroïnzusatz fällt es wieder aus. In kleinen Mengen ist es unzersetzt destillirbar.

Was die Constitution der Verbindung anbetrifft, so hätte man erwarten sollen, dass die Condensation im Sinne der folgenden Gleichung erfolgen würde:

$$[NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ CH \\ CH_2 . CO \end{matrix} + NH_2 . NH . CO . NH_2 = [NO_2 . C_6H_4 . N : N] . \begin{matrix} C_6H_5 . C{=}N \\ C \\ CH_3 . C{-}N . CO . NH_2 \end{matrix} + 2H_2O.$$

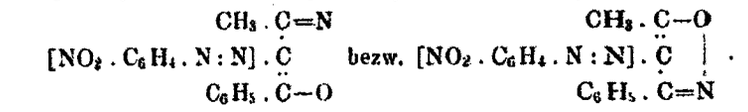
Das ist indessen nicht der Fall, es wird vielmehr auch noch der am 2-Stickstoffatom des Pyrazolringes sitzende $CO . NH_2$-Rest abgespalten und man gelangt so zu einem trisubstituirten Pyrazol.

Während die Theorie die beiden oben gekennzeichneten Condensationsproducte voraussehen lässt, welche sich nur durch die Anordnung der doppelten Bindungen im Pyrazolkern unterscheiden, war das erhaltene Product vollkommen einheitlich. Der Imidwasserstoff des secundären Stickstoffatoms verleiht dem Ganzen schwach sauren Charakter. Durch Behandlung mit Salpetersäure gelangt man zu einem Nitrirungsproduct.

0.1139 g Sbst.: 0.2611 g CO_2, 0.0473 g H_2O.
0.0974 g Sbst.: 0.2222 g CO_2, 0.0390 g H_2O.
0.0944 g Sbst.: 19 ccm N (731 mm, 12°).
0.0745 g Sbst.: 15 ccm N (740 mm, 12°).

$C_{16}H_{13}N_5O_2$. Ber. C 62.54, H 4.23, N 22.80.
Gef. » 62.51, 62.22, » 4.56, 4.41, » 22.9, 22.95.

3-(5)-Phenyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-(3)-methylisoxazolon aus [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Hydroxylamin:



6 g [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton werden in 250 ccm Alkohol gelöst und in der Siedehitze 2 g salzsaures Hydroxylamin in 15 ccm Wasser hinzugefügt. Dann lässt man vier bis fünf Stunden am Rückflusskühler kochen, wobei sich das Isoxazolon in langen, feinen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 192—193° abscheidet. Gesammtausbeute: 5.2 g.

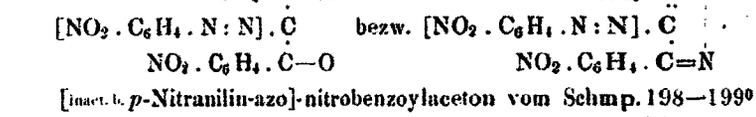
Der neue Körper ist löslich in Alkohol und Aether, gut löslich in siedendem Eisessig, aus dem er beim Erkalten sich wieder ziemlich vollständig abscheidet, und äusserst leicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, aus denen er durch Zusatz von genügend Ligroïn gefällt werden kann. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Isoxazolon mit röthlich-gelber Farbe aufgenommen.

Ebensowenig wie bei dem Condensationsproduct mit Semicarbazid konnte auch hier ein Isomeres aufgefunden werden, die Reaction scheint nur nach einer Richtung hin zu verlaufen.

0.1035 g Sbst.: 0.2361 g CO_2, 0.0576 g H_2O.
0.1156 g Sbst.: 0.2651 g CO_2, 0.0420 g H_2O.
0.1081 g Sbst.: 17.2 ccm N (732 mm, 13.5°).
0.1072 g Sbst.: 17.0 ccm N (731 mm, 14°).

$C_{16}H_{12}N_4O_3$. Ber. C 62.34, H 3.89, N 18.18.
Gef. » 62.21, 62.54, » 4.03, 4.03, » 18.06, 18.00.

3-(5-)*p*-Nitrophenyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5(-3)-methylisoxazolon,



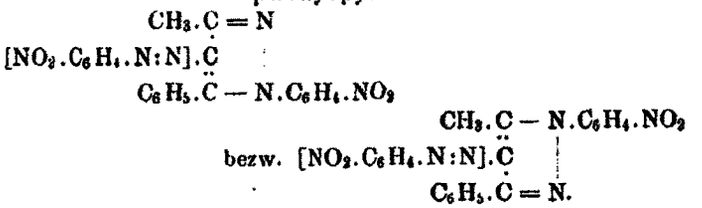
[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-nitrobenzoylaceton vom Schmp. 198—199° wird in siedendem Eisessig gelöst, überschüssiges salzsaures Hydroxylamin hinzugefügt und unter Rückfluss eine halbe Stunde lang zum lebhaften Sieden erhitzt. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser fällt das Isoxazolon in braunen, bei 172° schmelzenden Krystallnadeln aus, deren Eigenschaften im Allgemeinen mit denjenigen, der vorstehenden Verbindung übereinstimmen, die um eine Nitrogruppe ärmer ist.

0.0861 g Sbst.: 15.2 ccm N (727 mm, 18.9°).

$C_{16}H_{11}N_5O_5$. Ber. N 19.83. Gef. N 19.40.

Säurespaltung des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoyl-acetons.

2-*p*-Nitrophenyl-3(5)-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5(3)-phenylpyrazol.



Kocht man das Combinationsproduct: [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton 60—80 Stunden mit 15-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, so geht es zum Theil in einen rothbraunen, in siedendem Alkohol äusserst schwer löslichen Körper über. Nach dem Erkalten kocht man den abfiltrirten Rückstand mit Alkohol, zur Entfernung des unveränderten Ausgangsmaterials, aus und krystallisirt den Rückstand durch Lösen in grossen Mengen absoluten Alkohols um. Man erhält braune, glänzende Schüppchen vom Schmp. 221—222°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe auflösen. In siedendem Eisessig und namentlich in aromatischen Kohlenwasserstoffen lösen sie sich ganz gut auf. Den Analysenergebnissen zu Folge verläuft die Spaltung des Combinationsproductes analog derjenigen des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters [1]). Man muss annehmen, dass durch Abspaltung einer Acetyl- oder Benzoyl-Gruppe ein Hydrazon als Zwischenproduct entsteht, aus dem durch weitere Zerlegung *p*-Nitrophenylhydrazin abgetrennt wird. Letzteres condensirt sich dann mit noch unverändertem [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu dem 2-*p*-Nitrophenyl-3(5)-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5(3)-phenylpyrazol.

0.1336 g Sbst.: 0.3035 g CO_2, 0.0404 g H_2O.
0.1160 g Sbst.: 0.2633 g CO_2, 0.0360 g H_2O.
0.1055 g Sbst.: 18.95 ccm N (732 mm, 18.8°).

$C_{22}H_{16}N_6O_4$. Ber. C 61.68, H 3.74, N 19.63.
Gef. » 61.88, 61.90, » 3.37, 3.45, » 19.90.

Ueber eine Reihe stellungsisomerer Condensationskörper, erhalten aus dem nitrirten [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Phenylhydrazin, bezw. Semicarbazid einerseits und den directen Nitrirungsproducten derjenigen Verbindungen, welche aus der genannten fettaromatischen Combination und Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin andererseits hergestellt werden können, soll demnächst berichtet werden.

[1]) Diese Berichte 31, 3130.

415. E. Fromm: Zur Geschichte der Thioacetaldehyde.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Univ.-Lab. Freiburg i. Bg.]

(Eingeg. am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Auf S. 2194 dieses Jahrganges der Berichte erhebt H. Klinger unter obigem Titel eine Prioritätsreclamation gegenüber einem Citat von Autenrieth und Wolff. Mit dieser Reclamation ist Klinger ohne Zweifel im Recht. Klinger hat die beiden isomeren Trithioacetaldehyde zuerst rein dargestellt, sie analysirt und ihre Dampfdichte bestimmt, Klinger hat auch auf Grund dieser Bestimmungen für die Trithioacetaldehyde die cyclische Formel aufgestellt, welche später von E. Baumann und mir angenommen worden ist.

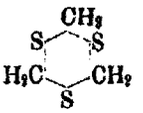
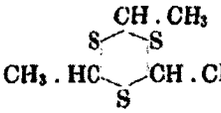
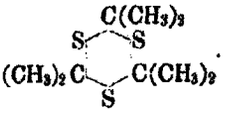
Wenn nun aber die Priorität der Entdeckung und Formulirung Klinger ohne Einschränkung zugestanden werden darf, so ist dies leider mit dem, was dieser Autor nach der Reclamation vorbringt, nicht der Fall. Klinger sagt nämlich: »Wirklich neue Beweise für den chemischen Bau dieser Körper sind auch von Baumann und seinen Schülern meiner Ansicht nach nicht erbracht worden; denn wer etwa von dem Bau der Trisulfone auf den der Trithioaldehyde schliesst, bewegt sich im Zirkel.«

In der That ist aber der einzige experimentelle Beweis des cyclischen Baues der Trithioaldehyde und Trithioketone von Baumann und mir und zwar gerade durch die Oxydation zu Trisulfonen erbracht worden. Klinger hat bei der Oxydation der Trithioaldehyde mittels Salpetersäure[1]) überhaupt keine Sulfone, sondern nur Spaltungsproducte erhalten. Erst Guareschi gelang es[2]), Sulfone aus dem Thioacetaldehyd darzustellen; das höchste Oxydationsproduct, das dieser Forscher analysirte, enthielt indessen nur 5 Sauerstoff- auf 3 Schwefel-Atome. Wir haben endlich gezeigt[3]), dass Oxydationsproducte mit dem ungefähren Verhältniss von 5 O : 3 S sowohl aus Trithioformaldehyd, als auch aus Trithioaceton, als auch endlich aus den Trithioacetaldehyden entstehen, dass aber diese Producte nur Gemenge sind von Disulfonsulfiden (4O : 3S) und Trisulfonen (6O : 3S). Die Trithioaldehyde und Trithioketone der Fettreihe ergeben also bei der Oxydation mit Permanganat als Endproducte Trisulfone und dieses Resultat ist beweisend für ihre ringförmige Constitution. Eine Sulfongruppe bildet sich nämlich bei der Oxydation stets nur da, wo die Atomverkettung .C.S.C. vorliegt. Schwefel in anderer Bindung wird entweder zu einem Sulfonsäurerest oxydirt, oder in irgend einer Form bei der Oxydation abgespalten. Bei der Entstehung eines Tri-

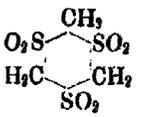
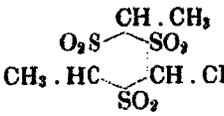
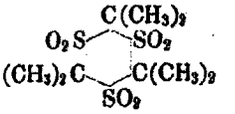
[1]) Diese Berichte 11, 1026. [2]) Ann. d. Chem. 222, 301.

[3]) Diese Berichte 22, 2597 u. 2600. Baumann und Camps, diese Berichte 23, 70.

sulfones muss also die Atomgruppe .C.S.C. dreimal vorliegen und demgemäss im Molekül der Trithioaldehyde und Trithioketone dreimal vorkommen. Versucht man, unter dieser Voraussetzung die Formeln für Trithioformaldehyd, die Trithioacetaldehyde und Trithioaceton zu construiren, so sind andere als die folgenden cyclischen garnicht möglich:

Die Oxydirbarkeit der Trithio-Aldehyde und -Ketone zu Trisulfonen ist also ein directer Beweis für die ringförmige Constitution der ersteren. Wäre das Molekül der Trithio-Aldehyde und -Ketone eine offene Kette, so würden Sulfonsäuren oder Spaltungsproducte bei der Oxydation entstehen. Ein Beweis für die ringförmige Constitution der Trisulfone:

und somit ohne Zweifel auch ein Beweis für die ringförmige Constitution der zugehörigen Sulfide lässt sich aus dem Verhalten der Trisulfone ableiten. Ausführliche Untersuchungen im hiesigen Laboratorium haben gezeigt[1]), dass das Sulfon aus Trithioformaldehyd 6 gleichzeitig durch Halogen, oder nach einander durch Alkalimetall oder Alkyl leicht substituirbare Wasserstoffatome enthält. Das Sulfon aus Trithioacetaldehyd enthält nur 3, das aus Trithioaceton kein solches Wasserstoffatom mehr. Dieselben Untersuchungen haben ergeben, dass die Trisulfone aus Trithioformaldehyd und Trithioacetaldehyd durch erschöpfende Methylirung in das Sulfon aus Trithioaceton übergehen. Wie ich früher gezeigt habe[2]), kommen so leicht bewegliche Wasserstoffatome bei Sulfonen stets da vor, wo Methylen- oder Methin-Wasserstoff sich zwischen zwei oder mehr Sulfongruppen befindet. Demnach muss das Trimethylentrisulfon dreimal die Gruppe $.SO_2.CH_2.SO_2.$, das Trimethyltrimethylentrisulfon dreimal die Gruppe $.SO_2.CH(CH_3).SO_2.$ enthalten und das Hexamethyltrimethylentrisulfon analog constituirt sein, Bedingungen, denen wieder nur durch die cyclische Formel genügt werden kann.

[1]) Diese Berichte 22, 2608. Baumann und Camps, diese Berichte 23, 71. Baumann, diese Berichte 23, 1874. Camps: Ueber die Oxydationsproducte des Trithioformaldehyds. Inaug.-Diss. Rostock 1891. Lomnitz: Zur Kenntniss des Trimethyltrimethylentrisulfons. Inaug.-Diss. Rostock 1894. [2]) Ann. d. Chem. 253, 135.

Zur Erklärung der Isomerie der Trithioaldehyde hat Klinger schon 1878 die »Energieverhältnisse im Molekül« zu verwerthen gesucht [1]) und schlägt jetzt für diese Art der Isomerie den Namen »Alloergatie« vor [2]). Wir haben dagegen geglaubt, die Isomerie der Trithioaldehyde auf die Lagerung der Atome im Raume, also auf Stereoisomerie, zurückführen zu müssen. So lange eine Theorie nicht durch stricte Beweise zum Lehrsatz geworden ist, ist man wohl darauf angewiesen, ihren Werth an ihren Erfolgen und an ihrer Fruchtbarkeit zu messen. Wir haben nun seiner Zeit ausführlich auseinander gesetzt [3]), dass nach der Theorie von der Lagerung der Atome im Raume nur je ein Trithioformaldehyd und Trithioaceton, dagegen stets zwei Trithioderivate der Aldehyde R.CHO möglich sind.

Mit dieser Forderung der Stereochemie befinden sich die Resultate unserer Versuche durchaus im Einklang. Trotz eigens darauf gerichteter Versuche ist nie ein zweites Trithioaceton [4]) oder ein zweites Trithiomethylen [5]) entdeckt worden. Dagegen ist es bei zahlreichen Aldehyden R.CHO gelungen, die zwei isomeren Trithioderivate aufzufinden [6]); ja mehr noch, Marckwald hatte einen dritten Trithioacetaldehyd beschrieben [7]), welcher, in Widerspruch mit der stereochemischen Theorie stehend, dieselbe hätte zu Fall bringen müssen, wenn es uns nicht gelungen wäre [8]), durch eine ausführlichere Untersuchung der Substanz Marckwald's darzuthun, dass dieser dritte sogenannte γ-Trithioacetaldehyd identisch mit der von Klinger beschriebenen α-Modification ist. Alle Voraussagungen der Stereochemie haben sich also an den Trithio-Aldehyden und -Ketonen bewährt und diese Theorie hat sich demnach an dieser Stelle als ausserordentlich fruchtbar erwiesen. Etwas Aehnliches von der Alloergatie Klinger's zu sagen, ist nicht möglich; es ist nicht recht ersichtlich, wie viel Trithio-Aldehyde und -Ketone vorhanden sein müssen, um der »Alloergatie« zu genügen, auch hat Klinger nicht aus einander gesetzt, ob das Vorkommen von nur je einem Trithioaceton und Trithioformaldehyd und von je zwei Trithioacetaldehyden, Trithiobenzaldehyden u. s. w. den Forderungen der Alloergatie entspricht.

In seiner Arbeit über die Ursachen der Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure sagt Tanatar [9]): »Es ist wohl möglich, dass zwei Umstände, wie Verschiedenheit in der Lagerung der Atome und die

---

[1]) Diese Berichte 11, 1027. [2]) Diese Berichte 32, 2195.
[3]) Diese Berichte 24, 1427. [4]) Diese Berichte 22, 2596.
[5]) Diese Berichte 24, 1469.
[6]) Diese Berichte 24, 1419, 1431, 1441, 3591 und E. Wörner: Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde. Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[7]) Diese Berichte 19, 1826 und 2378.
[8]) Diese Berichte 24, 1457. [9]) Ann. d. Chem. 273, 55.

Verschiedenheit im dynamischen Zustande, sich gegenseitig bedingen und begleiten.« Diese Möglichkeit darf man wohl ohne Weiteres zugeben, man darf aber deshalb doch nicht die Verschiedenheit des dynamischen Zustandes allein zur Erklärung der fraglichen Isomerien heranziehen, zumal da die Folgerungen der Stereochemie bisher vollständig auch zur Erklärung der Isomerie der Fumar- und Maleïn-Säure ausgereicht haben.

416. W. Muthmann und L. Stützel: Beiträge zur Spectralanalyse von Neodym und Praseodym.

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

(Eingegangen am 4. October.)

Durch eine Reihe von langwierigen Untersuchungen ist in den letzten Jahrzehnten unsere Kenntniss über die gefärbten Erden des Cerits wesentlich gefördert worden. Insbesondere gilt dies von Praseodym, welches durch die eigenartig grüne Färbung seiner Salze, sowie durch ein relativ einfaches, aus nur fünf Bändern bestehendes Absorptionsspectrum im sichtbaren Theile des Spectrums ausgezeichnet, verhältnissmässig am leichtesten in reinem Zustande erhalten werden kann. Es beweisen dies von Shapleigh und von Schele[1]) hergestellte Präparate. Der Erstere erhielt im Laboratorium der Welsbach Light Compagny in Gloucester durch oftmals wiederholtes Umkrystallisiren der Ammoniumdoppelnitrate grosse Quantitäten von Praseodymmaterial, welches als Verunreinigung nur Lanthan, aber kein Neodym und Samarium enthielt; dieses Shapleigh'sche Material hat gedient zu Atomgewichtsbestimmungen von Brauner[2]) und von Jones[3]), sowie zu Untersuchungen von Muthmann und Roelig[4]). v. Schele hat sein Material selbst aus 100 kg Monazitsand dargestellt und ebenfalls ein reines, von Neodym und Samarium freies Praseodym erhalten. Die zuverlässigste Atomgewichtsbestimmung dürfte von v. Schele ausgeführt worden sein, welcher 140.4 erhielt; gut damit überein stimmt der Werth von H. C. Jones mit 140.45,

[1]) C. v. Schele, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 310 und 18, 352 (1898) und diese Berichte 32, 409 (1899).

[2]) Brauner, Journ. Chem. Soc. 191, 70.

[3]) H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. 20, 345.

[4]) Muthmann und Roelig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 450 und diese Berichte 31, 1718.

sodass das Atomgewicht des Elementes nur wenig von 140.5 abweichen dürfte. Brauner fand einen etwas höheren Werth, nahe an 141.

Die oben angeführten Autoren scheinen alle der Meinung zu sein, dass das Praseodym in der Form, wie es Auer von Welsbach zuerst dargestellt hat, als Element anzusehen sei. Namentlich von Schele tritt energisch für diese Ansicht ein und wendet sich in der oben citirten Abhandlung besonders gegen die öfter ausgesprochene Vermuthung, dass die gelben Bänder im Absorptionsspectrum des Praseodyms, λ 596.6 und 591.7, einem noch unbekannten Elemente angehören, indessen lässt sich über diesen Gegenstand wohl noch nichts Sicheres aussagen. Die Erfahrungen, welche Bettendorf[1]) gesammelt hat, sprechen entschieden für die zusammengesetzte Natur des Praseodyms; sie ergeben ein langsames Verschwinden der gelben Liniengruppe bei lange fortgesetztem Umkrystallisiren der Doppelnitrate. v. Schele wendet dagegen ein, das Verschwinden der gelben Linien sei durch zunehmende Verdünnung zu erklären; doch ist kaum anzunehmen, dass einem Beobachter wie Bettendorf, welchem grosse Erfahrung und vorzügliche Hülfsmittel zur Verfügung stehen, ein solcher Irrthum untergelaufen ist. Man darf nicht vergessen, dass Bettendorf Orthit, v. Schele dagegen Monazitmaterial untersuchte. Erfahrungen, welche der Eine von uns über die Zerlegbarkeit der Didymelemente gesammelt hat, scheinen das Resultat Bettendorf's zu bestätigen. Wenn man nämlich nach besonderen basischen Methoden, die in Gemeinschaft mit Hrn. Böhm ausgearbeitet wurden und über welche in einer späteren Publication berichtet werden wird, das alte Didym fractionirt, so kann man Oxydgemische erhalten, welche die gelben Bänder des Praseodymspectrums noch sehr deutlich, die blauen und violetten dagegen kaum noch zeigen.

Die Beobachtungen anderer Forscher scheinen darauf hinzudeuten, dass auch die drei Bänder mit kleiner Wellenlänge kein Element charakterisiren. Crookes[1]) ist zu der Ueberzeugung gelangt, dass sich durch basische Methoden alle Praseodymlinien bis auf die breite im Violet, λ 443, wegfractioniren lassen, und Schottländer endlich hat ein Neodympräparat erhalten, welches von den Praseodymbändern nur noch das zweite in Blau, λ 469, zeigte. Demnach wäre also das Praseodym in so viele Elemente zerlegbar, als es Absorptionsbänder im Spectrum zeigt; denn die beiden gelben Linien treten nur unter ganz besonderen Umständen getrennt auf und erscheinen gewöhnlich als ein einziges Band. Das scheint für die »one band one element«-Theorie von Crookes zu sprechen, welche besagt, dass im Spectrum der gefärbten seltenen Erden jedem Absorptionsband ein besonderes Element entspreche. Ist diese Theorie richtig, so hätten wir im

[1]) Ann. d. Chem. 256, 159.

Didym nicht weniger als 37 verschiedene Elemente anzunehmen, denn so viele Bänder lassen sich im Absorptionsspectrum der Salze dieses Erdgemisches beobachten.

Die Vertreter der einheitlichen Natur des Praseodyms können allerdings gegen die oben mitgetheilten Argumente einen Einwand machen, der sich ohne Weiteres nicht von der Hand weisen lässt: Das intensive Hervortreten gewisser Streifen im Absorptionsspectrum kann hervorgerufen sein durch bestimmte Beimengungen im Erdsalzgemisch; es ist nicht unmöglich, dass zum Beispiel Anreicherung an Yttria, Gadolin-, Terbin- und ähnlichen Erden ein Zurücktreten bei den einen, ein Wachsen an Intensität bei den anderen Streifen bedingt. Das Phosphorescenzspectrum wird, wie wir durch Crookes' Untersuchungen wissen, sehr wesentlich durch fremde Elemente beeinflusst, warum nicht auch das zu diesem in zweifelloser, wenn auch noch nicht näher erforschter Beziehung stehende Absorptionsspectrum? Manche Beobachtungen, welche man beim Fractioniren von Erdgemischen macht, scheinen darauf hinzudeuten. Der Eine von uns hat sich im letzten Winter mit Abscheidung des Samariums aus dem gewöhnlichen, käuflichen Ceriterdengemisch beschäftigt, und war nicht wenig erstaunt, mit welcher Rapidität die Intensität der Samariumlinien mit Anreicherung des Erdgemisches an den Yttererden, namentlich an Gadoliniumsalzen, zunahm. Leider kann ich noch nicht sicher sagen, ob diese Zunahme an Intensität dem Gehalt an Samarium parallel geht, wegen der ausserordentlichen Schwierigkeit einer Trennung; der Gedanke, dass dieses nicht der Fall ist und dass die farblosen Erden die Intensität der Streifen beeinflussen, ist, wie mir scheint, nicht ganz von der Hand zu weisen. Erst wenn es gelingen wird, aus dem Praseodym Präparate herzustellen, welche nachweislich von den farblose Salze bildenden Erden frei sind und deren Absorptionsspectren mit einzelnen der Praseodymbänder zusammenfallen, wird man mit absoluter Sicherheit von einer Zerlegung dieses Elementes sprechen können.

Eigenthümliche Veränderungen in der Configuration der Absorptionsbänder der seltenen Erden haben wir übrigens öfter beobachtet, ohne über die Ursache uns Rechenschaft geben zu können. Als ein Beispiel möchten wir nur das zweite Absorptionsband des Praseodyms in Blau, λ 469, anführen, dasselbe, welches nach Schottländer einem besonderen Elemente angehört. Im Spectrum des gewöhnlichen Didyms erscheint dasselbe ziemlich scharf begrenzt, in nicht zu concentrirten Lösungen als tief schwarze, nicht sehr breite Linie. Fractionirt man nun nach Auer von Welsbach, so verliert diese Linie an Intensität, verbreitert sich aber ausserordentlich und verschwimmt gewissermaassen gegen das violette Ende des Spectrums hin. Fährt man nun mit Umkrystallisiren fort, so wird sie allmählich

wieder schmäler und intensiver, ohne jedoch, selbst im reinsten Praseodympräparat, wieder so scharf zu werden, wie im Ausgangsmaterial. Dabei ist an der ersten blauen Linie, λ 481.5, eine Aenderung nicht wahrzunehmen. Selbstredend war das Lösungsmittel immer dasselbe — schwache Salpetersäure. Es wird also die Intensität der Bänder von Factoren beeinflusst, welche uns noch unbekannt sind.

Die Frage, ob das Praseodym in weitere Elemente zerlegbar ist, wäre also nach dem jetzigen Standpunkt der Kenntnisse dahin zu beantworten, dass die zusammengesetzte Natur zwar sehr wahrscheinlich, indessen noch nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen ist. Jedenfalls aber sind die Componenten — wenn man von solchen schon sprechen darf — einander in chemischer Hinsicht so ausserordentlich ähnlich, dass eine Trennung zu den allerschwierigsten und langwierigsten Aufgaben der anorganischen Chemie gehört. Auf einen wichtigen Umstand möchten wir übrigens noch aufmerksam machen, nämlich den, dass die relative Intensität in Praseodympräparaten von verschiedener Herkunft äusserst constant ist, soweit sich dieselbe messend verfolgen lässt. Wir haben Praseodym-Präparate aus Bastnäs-Cerit, sowie aus australischem und brasilianischem Monazit untereinander und mit Shapleigh's Präparat sorgfältig verglichen, ohne merkliche Unterschiede auffinden zu können. Ist also das Praseodym ein Gemisch, so ist es in den uns zugänglichen Präparaten ein solches von sehr constanter Zusammensetzung. Krüss und Nilson[1]) haben zwar gefunden, dass in gewissen Mineralien und zwar besonders solchen, die als basischen Bestandtheil der Hauptsache nach Erden der Yttria-Gruppe enthalten, jene relative Intensität wechselt; allein aus derartigem Material ist noch kein Praesodym-Präparat hergestellt worden und bis dieses nicht geschehen ist, kann man keine bindenden Schlüsse ziehen. Bei der Spectralanalyse von Roherden, welche eine grosse Zahl von oft über einander fallenden Linien aufweisen, muss man sehr vorsichtig sein. Wir bezeichnen mit Praseodym ein Metall vom Atomgewicht 141.5, dessen neutrales Chlorid Absorptionsbanden bei λ 596.6, 591.7, 481.3, 468.7 und 443.5 zeigt und zwar in der von Forsling[2]) eingehend beschriebenen relativen Intensität.

Was das Neodym, die zweite der von uns untersuchten Componente des alten Didyms, anbelangt, so lässt sich bezüglich der Einheitlichkeit desselben noch viel schwieriger etwas Bestimmtes sagen, als über das Praseodym. Während das letztere sich relativ leicht in reinem Zustande gewinnen lässt, hat das Neodym bis jetzt allen An-

schaft mit Rölig[1]) ausgearbeitete Sulfatmethode gesetzt, doch auch diese führte nicht ganz zum Ziel; im vergangenen Jahre haben wir grössere Mengen Didymsulfat fractionirt krystallisirt und gelangten schliesslich zu einem Präparat, das noch ca. 2 pCt. Praseodym enthielt und sich nicht weiter veränderte — vermuthlich war ein Punkt eingetreten, an dem die Zusammensetzung der Mischkrystalle mit der Zusammensetzung der Lösung identisch geworden war und deshalb die Möglichkeit einer Trennung aufhörte. Der Eine von uns beschäftigt sich jetzt mit Untersuchung der Chromate, welche eine schnellere Trennung und bessere Resultate versprechen, doch ist die Arbeit noch nicht zu Ende geführt.

Auch Auer v. Welsbach ist es nicht gelungen, ein reines Neodym-Präparat zu erhalten, wie L. Haitinger[2]) angiebt, und ebenso wenig sind Shapleigh's Salze ganz einwandfrei; wir verweisen in dieser Hinsicht auf die Abhandlungen von Muthmann und Rölig, sowie von Brauner[3]).

Das Neodym dürfte von sämmtlichen Erden das complicirteste Absorptionsspectrum liefern. Die Anzahl der Banden in neutraler Chloridlösung beträgt 24; die in allen Präparaten, sowohl denen aus Bastnäs-Cerit als auch denjenigen aus Monazit verschiedenster Herkunft auftreten. Wir lassen die von Forsling gemessenen Wellenlängen hier folgen, von welchen unsere Bestimmungen kaum abweichen; die Messungen beziehen sich nicht auf Nitrat-, sondern auf neutrale Chlorid-Lösung, worauf besonders aufmerksam zu machen ist.

λ 689.2, λ 679.8, λ 672.0, λ 636.0, λ 628.5, λ 625.0, λ 621.5, λ 583.4, λ 580.8, λ 578.5, λ 575.4, λ 573.3, λ 571.6, λ 532.3, λ 525.4, λ 521.6, λ 520.5, λ 512—λ 511.0, λ 508.9, λ 474.5, λ 459.5, λ 434.0 —λ 432.5, λ 427.3, λ 380.6—λ 380.0.

Man darf nun aber nicht etwa glauben, dass die sämmtlichen angeführten Banden immer alle im Neodymspectrum zu sehen sind. Dies ist durchaus nicht der Fall. In einigermaassen concentrirten Lösungen fliessen die 6 getrennt aufgeführten Banden im Gelb in eine einzige zusammen und Aehnliches gilt von denen im Grün. Verdünnt man dagegen, so verschwinden einige Gruppen vollständig, besonders die zarten und feinen Banden im rothen Theile des Spectrums. Auch die Lichtquelle ist von grossem Einfluss bei den Beobachtungen; am besten ist es, die denkbar stärkste, das Sonnenlicht, zu verwenden, wie dies von Forsling geschah.

Garnichts kann man natürlich darüber sagen, ob mit den uns zur Verfügung stehenden Hülfsmitteln das Neodym in weitere Elemente zerlegbar ist oder nicht. Auer von Welsbach spricht sich

[1]) Diese Berichte 31, 1718.
[2]) Monatshefte 1891, 12, 362. [3]) Journ. chem. Soc. 191, 70.

dagegen, Krüss und Nilson, sowie Crookes sprechen sich selbstredend dafür aus. Directe Beobachtungen über den Gegenstand liegen noch kaum vor, wie das Neodym überhaupt noch viel weniger bearbeitet worden ist, als das Praseodym.

Die Abhängigkeit der Wellenlängen im Absorptionsspectrum vom säurebildenden Bestandtheil der Salze.

Schon im Jahre 1866 hat Bunsen [1]) die Beobachtung gemacht, dass die Banden im Spectrum der Didymsalze sich mit Aenderung des sauren Bestandtheiles verschieben. Er untersuchte das Chlorid, das Sulfat und das Acetat und beobachtete, dass bei diesen Salzen die Streifengruppen in der Ordnung der wachsenden Molekulargewichte der wasserfreien Salze nach dem rothen Ende des Spectrums hin verschoben werden. Er verglich diese merkwürdige Erscheinung mit der Tonveränderung, welche eine Zungenpfeife durch Veränderung der Länge ihrer Röhre erleidet. Soviel uns bekannt, ist die zuerst von Bunsen beobachtete auffallende Thatsache nicht näher verfolgt worden, obwohl dieselbe für die Chemie der Didymerden von grösster Wichtigkeit ist und eine Ausserachtlassung dieser Verhältnisse bei der Beurtheilung eines Präparates zu den grössten Irrthümern führen kann. Vorgreifend wollen wir nur ein Beispiel anführen:

Der Eine von uns versuchte, Neodym vom Praseodym durch Umkrystallisiren der Kaliumdoppelcarbonate zu trennen, und glaubte eine Zeit lang, diesen Zweck durch wenige Krystallisationen erreichen zu können, da nach etlichen Fractionen das Praseodymspectrum vollkommen verschwand. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass diese Meinung durchaus irrthümlich war, denn in der Lösung des genannten Kaliumdoppelcarbonates verschwinden die Praseodymlinien bei nur mässiger Verdünnung fast vollständig, während die Neodymlinien namentlich im gelben Theile des Spectrums viel stärker hervortreten, als bei anderen Salzen.

Wir können an dieser Stelle keine ausführliche Darstellung der erwähnten Veränderungen geben; es müsste zu diesem Zwecke das ganze Spectrum verschiedener Salze der beiden Erden durchgemessen und in der Weise graphisch dargestellt werden, wie dies von Forsling für die Chloride geschehen ist. Die nothwendigen Apparate dazu stehen uns nicht zur Verfügung. Wir wollen im Folgenden nur eine kurze Beschreibung der Erscheinung geben, soweit sie für unsere Zwecke — quantitative Bestimmung der Erden — nöthig ist.

Schon zwischen Nitrat und Chlorid besteht beim Neodym ein wesentlicher Unterschied, der besonders im Grün auffallend ist. Bei

[1]) Ann. d. Chem. 128, 100.

ersterem[1]) beobachtet man eine einzelne verschwommene Bande λ = ca. 522, die sich in Chloridlösungen auflöst in zwei deutliche λ 525.5 und 521.5 und eine verschwommene λ 520.5. Auch die gelben Linien erscheinen beim Chlorid schärfer von einander gesondert als beim Nitrat. In Folge dessen gestattet das Spectrum des Chlorides genauere Wellenlängenbestimmungen, als das des Nitrates, und ist bei vergleichenden Studien diesem vorzuziehen.

Bemerkt muss noch werden, dass unsere sämmtlichen qualitativen Untersuchungen an Lösungen angestellt wurden, welche 1 g Oxyd auf 100 ccm Flüssigkeit enthielten.

Ganz merkwürdige Spectren erhält man aber, wenn man als Lösungsmittel solche Säuren verwendet, welche Carboxylgruppen enthalten. Leider sind die meisten dieser Salze schwer löslich; wir haben uns beschränkt auf die Untersuchung des Lactates, des Acetates und endlich des Carbonates. Eine Lösung von Nd_2O_3 in Aethylidenmilchsäure zeigt bezüglich der Intensität der Linien keine besonders in die Augen fallende Veränderung, nur die Bande im äussersten Violet, λ 427, wird undeutlicher. Dagegen sieht man auf den ersten Blick, dass alle Linien im Grün und Gelb nach dem rothen Theile des Spectrums zu verschoben sind und zwar betragen die Differenzen $1-2\lambda$. Noch kleiner sind die Wellenlängen der zuletzt erwähnten Liniengruppen beim Acetat, und hier macht sich auch schon eine Zunahme der Intensität deutlich bemerkbar. Bezüglich der Wellenlängen liegt das Lactat ungefähr in der Mitte zwischen Nitrat und Acetat.

Eine Carbonatlösung endlich zeigt eine von der Nitratlösung so völlig verschiedene Absorption, dass die Farbe der Lösung gänzlich verändert erscheint. Man erhält derartige Lösungen nach den Beobachtungen von A. Job[2]) am besten in der Weise, dass man die Hydroxyde in eine 40-procentige siedende Kaliumcarbonatlösung einträgt; es erfolgt dann glatte Auflösung. Die Erden sind darin wahrscheinlich als Kaliumdoppelcarbonate enthalten, denn wie der Eine von uns fand und später ausführlicher mittheilen wird, scheiden sich beim Verdünnen der Lösungen Doppelsalze von der allgemeinen Formel $R_2(CO_3)_3, 2K_2CO_3, 20H_2O$ ab, und zwar in schönen, nadelförmigen Krystallen. Eine solche Lösung von Neodymkaliumcarbonat besitzt nun nicht die himbeerrothe Farbe des Nitrates, sondern eine ziemlich intensiv blaue Färbung, was davon herrührt, dass die Intensität der Absorptionsbanden im Gelb sehr stark zugenommen hat. Die Bande im Violet, λ 432—434, war dagegen überhaupt nicht mehr wahrzunehmen, die im Grün erschien stärker als beim Nitrat, wenn

[1]) Die Lösungen enthielten immer etwas freie Salpetersäure.

[2]) Compt. rend. 128, 178.

auch nicht in dem Maasse, wie die im Gelb. Zu gleicher Zeit bemerkte man eine ganz bedeutende Aenderung der Wellenlängen und zwar durchgehends eine Verschiebung nach dem Roth zu. Für das Dunkelheitsmaximum des Streifens im Gelb beträgt diese Verschiebung ca. 7.5 λ, fast ebenso viel im Grün. Ausserdem erscheint merkwürdiger Weise in der Neodymcarbonatlösung noch eine schöne deutliche Absorptionslinie im Orange bei λ 600.5, die bei den Salzen mit starken Mineralsäuren garnicht, in der Acetat-Lösung viel schwächer und zwar bei λ 597 sichtbar war.

Das Spectrum der Carbonatlösung ist also ein von denen der Nitrat- und Chlorid-Lösung völlig verschiedenes; man glaubt garnicht, Lösungen desselben Metalles vor sich zu haben. Ganz merkwürdig ist ja auch schon der Farbenumschlag von Violetroth in Blau. Wenn wir auch durch Bunsen's Beobachtungen auf gewisse Aenderungen im Spectrum vorbereitet waren, so hatten wir doch nicht geglaubt, solch ausserordentlichen Verschiedenheiten zu begegnen.

Eine hübsche Beobachtung möchten wir hier noch kurz mittheilen. Beim Fractioniren der Didymchromate aus Monazit gelangt man sehr bald zu Antheilen, in welchen Erbiumlinien sehr deutlich auftreten. Nun deckt sich bei Nitratlösungen eine der Banden dieses Elementes im Grün bei λ 522 völlig mit einer Neodymbande von derselben Wellenlänge, sodass man fast versucht sein könnte, zu glauben, Erbium und Neodym hätten einen gemeinsamen Bestandtheil, der eben jene Absorptionsbande liefert. Dass dieses nicht der Fall ist, sieht man indessen sofort, wenn man die Nitratlösung in concentrirte heisse Kaliumcarbonatlösung eingiesst und das Spectrum betrachtet: die grüne Erbiumbande bleibt an ihrer Stelle stehen, während die Neodymlinie um $4-5\,\lambda$ sich nach dem weniger brechbaren Theile des Spectrums hin verschiebt.

Auch das Spectrum einer Praseodymkaliumcarbonatlösung ist völlig verschieden von dem einer Nitrat- oder Chlorid-Lösung. Die Linien haben an Intensität verloren und sind verschwommen, zu gleicher Zeit, wenigstens soweit sie im Blau liegen, um $3-4\,\lambda$ gegen das rothe Ende des Spectrums hin verschoben; die relative Helligkeit ist eine ganz andere geworden und auch die Reihenfolge, in welcher die Linien mit zunehmender Verdünnung verschwinden; während beim Nitrat die blaue Linie λ 444 zuletzt verschwindet, bleibt beim Carbonat die gelbe Linie am längsten bestehen.

Diese letztere Beobachtung scheint uns ein Argument von Crookes für seine »one band one element« Theorie hinfällig zu machen[1]). Aus dem Umstande, dass beim Verdünnen einer Didymnitratlösung verschiedene Banden im Spectrum nicht gleichzeitig, sondern successive

[1]) Chem. News 54, 27 u. Journ. of Chem. Soc. 55, 264.

unsichtbar werden, meint er nämlich den Schluss ziehen zu können, dass jeder Bande ein besonderes Element angehören müsse. Wenn nun aber bewiesen ist, dass gerade die Bande λ 444, welche in Nitratlösungen am längsten bleibt, in der Carbonatlösung zuerst verschwindet und andererseits bei Anwendung desselben Präparates die im Nitrat sehr bald verschwindende Bande λ 596.5 (gelb) in der Carbonatlösung am längsten bestehen bleibt, so ist damit der Beweis geliefert, dass jene Schlussfolgerung von Crookes hinfällig ist.

Dass auch der Gehalt an freier Säure auf das Absorptionsspectrum von gefärbten Erden von Einfluss ist, ist von Lecoq de Boisbaudran[1]) und Soret[2]) bewiesen worden.

Es dürfte sehr schwer sein, über den Grund der geschilderten merkwürdigen Erscheinung etwas auszusagen. Es scheint, dass Carboxylgruppen die Farbe der Lösungen am meisten beeinflussen; das Spectrum des Carbonates ist gegen das des Chlorides am meisten verändert, während Lactat und Acetat zwischen beiden stehen; doch liegen der Beobachtungen noch zu wenige vor, um etwas Bestimmtes aussagen zu können. Eines dürfte sicher sein, nämlich, dass das Absorptionsspectrum nicht abhängig ist vom Molekulargewicht der wasserfreien Salze, wie Bunsen aus seinen, an drei Salzen angestellten Beobachtungen schloss.

Im Sinne der Theorie der Lösungen müssen wir wohl annehmen, dass die beschriebenen Farbenänderungen hervorgerufen werden durch Aenderungen im Dissociationszustand der Lösung; es müssen in der Acetat- und Carbonat-Lösung wesentlich andere Ionen sich befinden als in der Nitrat- und Chlorid-Lösung. Welcher Art aber die Verschiedenheiten sind, kann man nicht wissen. Eine eingehendere Forschung würde sicherlich einen schönen Beitrag zu dem viel besprochenen Problem von der Farbe der Ionen liefern.

Es erinnern übrigens diese Farbenänderungen der Lösungen an den auffallenden Pleochroismus von Krystallen der Didymsalze, welcher von Bunsen[3]) sowie von Becquerel[4]) untersucht worden ist.

Quantitative Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hülfe der Absorptionsspectralanalyse.

Nachdem man erkannt hat, dass in den Ceriterde enthaltenden Mineralien, also Cerit, Allanit, Orthit, Fluocerit u. s. w. neben Cer und Lanthan der Hauptsache nach noch zwei, durch ihr Spectrum unterschiedene Elemente, nämlich Praseodym und Neodym, sich finden, musste es wünschenswerth erscheinen, diese Elemente quantitativ neben

[1]) Compt. rend. 91, 378. [2]) Compt. rend. 88, 1167.
[3]) Bunsen, P. A. 128, 100.
[4]) Becquerel, Compt. rend. 104, 165, 777 u. 1691; 102, 106.

einander bestimmen zu können. Gewichtsanalytische, sowie auch maassanalytische Methoden versagen im Allgemeinen bei der Analyse der Ceriterdengemische. In den meisten Mineralanalysen finden wir Cer neben Lanthan und Didym besonders angeführt und zwar pflegte man das Cer in der Weise zu bestimmen, dass man die Oxyde an der Luft bis zur Gewichtsconstanz glühte, dann mit Salzsäure kochte und das freiwerdende Chlor bestimmte. Aus der Menge desselben wurde dann unter der Annahme, dass aus Cer ein durch Salzsäure reducirbares Dioxyd sich bildet, dieses letztere berechnet, der Rest dann als Lanthan und Didym betrachtet.

Diese Methode ist, wie vor Kurzem von Mengel[1]) gezeigt wurde, zweifellos nicht richtig, denn beim Glühen an der Luft bildet nicht nur das Cer, sondern auch das Praseodym ein Dioxyd, welches ebenfalls in Salzsäure unter Chlorentwickelung zu einem Trichlorid sich auflöst. Es ist also in den bis jetzt bekannten Analysen der ceriterdehaltigen Mineralien Cer und Praseodym einerseits, Lanthan und Neodym andererseits zusammen bestimmt worden und, wenn es nun gelingt, Neodym und Praseodym zu bestimmen, so ist damit ein Mittel gegeben, die wahre quantitative Zusammensetzung dieser Erdgemische aufzufinden. Es ist dies nicht nur wichtig für den Chemiker, welcher sich die Aufgabe stellt, die Mineralien auf die darin enthaltenen Metalle zu verarbeiten, sondern auch von grossem theoretischem Interesse. Wissen wir doch garnicht, ob das Mengenverhältniss von Neodym zu Praseodym in den in der Natur vorkommenden Mineralien ein constantes ist oder ob dasselbe wechselt.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche hatten den Zweck, eine diesbezügliche Methode auszuarbeiten und ihre Anwendbarkeit an künstlich hergestellten Gemischen, sowie an in der Natur vorkommenden Silicaten darzuthun.

Es ist schon einmal ein Versuch gemacht worden, die Elemente des Didyms mit Hülfe der Spectralanalyse quantitativ neben einander zu bestimmen und zwar von Schottländer[2]), indessen mit völlig negativem Erfolge. Schottländer gelang es nicht, einigermaassen stimmende Zahlen mit Hülfe der Methode zu erhalten, doch scheint aus seinen eigenen Bemerkungen hervorzugehen, dass der Fehler nicht in der Methodik, sondern entweder in seinem Apparate oder in dem Mangel an Empfindlichkeit der Augen des Beobachters für kleinere Lichtunterschiede gelegen hat. Er schreibt nämlich, dass auch beim Chromalaun genügend übereinstimmende Resultate bei verschiedenen Concentrationsverhältnissen nicht hätten erhalten werden können,

[1]) Mengel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 67.
[2]) Diese Berichte 25, 1, 569.

während doch, wie Vierordt[1]) dargethan hat, bei richtiger Anwendung der spectralanalytischen Methode der Chromalaun in Lösung sehr genau quantitativ bestimmt werden kann. Unsere Versuche ergaben, dass die Spectralanalyse ein vorzügliches Mittel liefert, Praseodym und Neodym neben einander, sowie auch in Mischungen mit anderen farblosen Salzen ihrer Menge nach zu bestimmen.

Der von uns verwendete Spectralapparat war ein von Krüss construirtes Instrument mit einem einfachen Prisma von 60°, Streuung $a - h = 4°18'$. Der Spalt war ein symmetrischer Doppelspalt, das Absorptionsgefäss der bekannte Glastrog, der mit zwei planparallelen, genau 11 mm von einander entfernten Glasplatten versehen war und in dem sich ein 10 mm dicker sogenannter Schulz'scher Glaskörper befand; die Beleuchtungsquelle war ein gewöhnlicher Argand Gasbrenner. Die Bestimmung des Lichtverlustes durch Reflexion am Schulz'schen Glaskörper fanden wir durch eine Reihe von Messungen zu ca. 4 pCt., sodass also die Trommel der oberen Spalthälfte bei allen Versuchen auf 96 statt auf 100 eingestellt wurde. Die Breite des Ocularspaltes betrug bei den Messungen des im Gelb liegenden Neodymstreifens 60 Trommeltheile = 0.3156 mm, beim grünen Neodymstreifen, sowie beim Praseodym wurde eine Breite von 55 Trommeltheilen = 0.2893 mm verwendet. Es berechnen sich daher folgende Wellenlängen für den gemessenen Theil des Spectrums:

Für Praseodymchlorid λ 481—482, Praseodymcarbonat λ 485—486. Für Neodymchlorid λ 581—579 und λ 522—520, Neodymcarbonat λ 585—583 und λ 525–523.

Was die Ablesung der Lichtstärke anbelangt, so wurde dieselbe immer von zwei verschiedenen Beobachtern ausgeführt und die Resultate sodann verglichen. Jeder Beobachter machte zehn Ablesungen, die unter einander im Allgemeinen Differenzen von ca. 5 pCt. zeigten, das arithmetische Mittel der 20 von zwei resp. der 30 von drei Beobachtern herrührenden Zahlen wurde sodann in Rechnung gebracht. Die Genauigkeit dieser Ablesungen ist in hohem Grade von der Disposition des Beobachters abhängig. Alkoholgenuss z. B. macht wie wir beobachteten, selbst in kleinen Quantitäten das Auge unfähig, feine Helligkeitsunterschiede wahrzunehmen.

Die Berechnung der Concentration aus den Beobachtungen ist einfach. Nach Vierordt soll man mit Hülfe einer Lösung bekannter Concentration zunächst das Absorptionsverhältniss feststellen, eine Constante A, welche sich aus folgender Formel ergiebt:

$$A = \frac{c}{-\lg J}.$$

[1]) Vierordt, die Anwendung des Spectralapparates zur quantitativen chem. Analyse. Tübingen 1873, S. 96.

c bedeutet die Concentration, J die nach dem Passiren einer 10 mm dicken Schicht übrigbleibende Lichtstärke, wenn die ursprüngliche Lichtstärke = 1 gesetzt wird. Hat man diese Constante A einmal festgestellt, so lässt sich nach obiger Formel aus dieser Zahl und dem zu messenden J für Lösungen unbekannter Concentration c leicht berechnen.

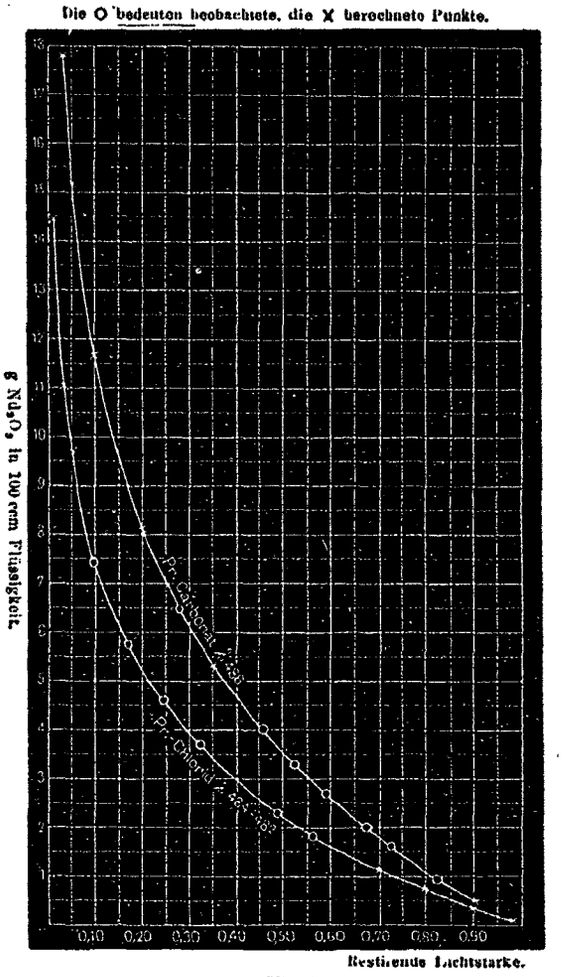


Fig. 1.

Statt für jeden einzelnen Fall diese Rechnung durchzuführen, haben wir es vorgezogen, uns Curven zu construiren, in der Art, dass in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die restirenden Lichtstärken J

als Abscissen, die Concentrationen als Ordinaten eingetragen wurden; mit Hülfe dieser Diagramme kann man dann aus den Spectralbeobachtungen ohne weitere Rechnung die gesuchten Concentrationen ablesen. Es haben diese Diagramme noch einen weiteren, sehr grossen Werth, indem sie eine Uebersicht über die Genauigkeit des ganzen Verfahrens geben. Es liefert nämlich die quantitative Spectralanalyse nur bei ganz bestimmten Concentrationsverhältnissen einwurfsfreie und gute Werthe, diese Concentrationen wechseln mit Wellenlängen und mit der Natur des in Lösung befindlichen Salzes. Wir werden bei Besprechung der Einzelheiten näher auf diesen Punkt zurückkommen.

I. Praseodym.

Verwendet wurde ein Material, welches von Shapleigh dargestellt war und das von Muthmann und Roelig durch Umkrystallisiren des Sulfates, sowie durch basische Methoden (Fällen mit Magnesia) sorgfältig von Lanthan befreit wurde. Untersucht wurden die Lösungen des Chlorides, des Nitrates und des Kaliumdoppelcarbonates. Erstere wurde in der Weise hergestellt, dass das Oxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit reinem Wasser aufgenommen wurde. Die Carbonatlösung erhielten wir in der Weise, dass eine concentrirte Lösung des Chlorides in 30-procentige Kaliumcarbonatlösung eingegossen und so lange erwärmt wurde, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag völlig klar gelöst hat. Die Concentration der Lösung wurde durch directe Analyse festgestellt.

Im Falle des Praseodyms erwies sich nur die erste Bande im Blau, λ 481—482, zu Beobachtungen geeignet.

Die Ergebnisse der Beobachtungen an Lösungen verschiedener Concentration sind in nachstehender Tabelle niedergelegt:

Praseodymchlorid, λ 481—482.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinctionscoëfficient ε	Absorptionsverhältniss A
0.074938	0.093	1.03152	0.07498
0.057970	0.166	0.77990	0.07433
0.046375	0.24	0.61979	0.07482
0.0371	0.32	0.49485	0.07497
0.023188	0.488	0.31159	0.07442
0.01885	0.56	0.25182	0.07366
		Mittel:	0.07453

Wirklicher Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel 0.07458 gefund. Gehalt
0.074938	0.07688
0.05797	0.05812
0.04638	0.04619
0.0371	0.03688
0.02319	0.02322
0.01885	0.01877

Aus der Formel $c = A. - \lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Concentration
0.70	0.15491	0.01154
0.80	0.09691	0.00722
0.90	0.04576	0.00341
0.98	0.00878	0.000654
0.05	1.30103	0.09697
0.03	1.52288	0.1135
0.01	2.00000	0.14906

Praseodymnitrat, λ 481 – 482.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinctionscoëfficient	Absorptionsverhältniss
0.0821	0.077	1.11851	0.07233
0.0684	0.113	0.94693	0.07223
0.05864	0.154	0.81248	0.07217
0.0456	0.237	0.62526	0.07293
0.0342	0.388	0.47109	0.07260
0.0273	0.423	0.37366	0.07306
0.0164	0.593	0.22695	0.07228
		Mittel:	0.07251

Wirklicher Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefund. Gehalt in 1 ccm
0.0821	0.0807
0.0684	0.0687
0.0586	0.0589
0.0456	0.0453
0.0342	0.0341
0.0273	0.0271
0.0164	0.01645

Praseodymkaliumcarbonat, λ 486.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinctionscoëfficient	Absorptionsverhältniss
0.0649	0.281	0.55130	0.1177
0.04056	0.455	0.34199	0.1186
0.03245	0.523	0.28150	0.1153
0.02704	0.593	0.22695	0.1191
0.0203	0.67	0.17393	0.1168
0.016225	0.725	0.13967	0.1161
0.009894	0.82	0.08619	0.1148
			Mittel: 0.1169

Aus der Formel $c = A. - \lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Concentration [1]
0.90	0.04576	0.005349
0.35	0.45594	0.05329
0.20	0.69897	0.0817
0.10	1.00000	0.1169
0.05	1.30103	0.1521
0.03	1.52283	0.1781
0.01	2.00000	0.2338

Es geht nun aus diesen Tabellen hervor, dass man bei einiger Uebung recht genaue Werthe für das Absorptionsverhältniss erzielen kann, allerdings gilt dies nur für bestimmte Concentrationen, beim Chlorid und beim Nitrat für solche Lösungen, welche 2 bis höchstens 6 g Pr_2O_3 in 100 ccm Flüssigkeit enthalten. Wie aus der Curve ersichtlich, giebt eine 2-procentige Praseodymchloridlösung ein J von 0.53, eine 4-procentige ein J von 0.29. Diese beiden J sind sehr bequem abzulesen. Dagegen liefert eine 9-procentige Lösung ein J von 0.06, eine 15-procentige ein solches von 0.01 [2]).

Bei einer zwei- und vier-procentigen Lösung haben wir also einen Unterschied von 24 Theilstrichen der Mikrometerschraube, bei einer neun- und fünfzehn-procentigen nur einen solchen von 5 Theilstrichen; dazu kommt, dass die Ablesungen viel genauer werden bei einer Absorption von etwa 50 pCt., als bei einer Absorption von 95—99 pCt. der ursprünglichen Lichtstärke. Wenn man also beim

[1]) Gramm Oxyd in 1 ccm.

[2]) Wenn hier procentig geschrieben wird, verstehen wir darunter immer Gramm R_2O_3 in 100 ccm Lösung.

Praseodym genaue Resultate erzielen will, so muss man die Lösung so lange verdünnen, resp. concentriren, bis man an ein J von ca. 0.3—0.6 kommt, weil nur innerhalb dieser Grenzen ungefähre Proportionalität besteht zwischen Absorption und Concentration. Bei Mineralanalysen, die wir ausgeführt haben, sind wir immer so verfahren.

Die oben mitgetheilten Tabellen und Curven (Fig. 1) veranschaulichen zu gleicher Zeit auch die Intensitätsdifferenz des Absorptionsstreifens in verschiedenen Lösungen. Beim Nitrat und Chlorid ist dieselbe nur sehr klein, sodass wir von einer Einzeichnung der Curve des Nitrates abgesehen haben. Die Absorptionsstreifen waren etwas intensiver bei der Nitratlösung, wahrscheinlich weil die von uns angewandte Lösung des Nitrates etwas salpetersauer, die Chloridlösung neutral war. Ein sehr grosser Unterschied ergiebt sich dagegen zwischen Chlorid und Carbonat. Im Falle des letzteren ist z. B. in einer vier-procentigen Lösung die Intensität der Absorption der blauen Bande um etwa 33 pCt. kleiner, als beim ersteren. Noch grösser würde sich der Unterschied bei der breiten violetten Bande ergeben, wenn da Beobachtungen möglich wären. Allein das menschliche Auge ist für Helligkeitsunterschiede im violetten Theile des Spectrums merkwürdig wenig empfindlich, sodass Versuche mit dieser Bande nicht zu einem brauchbaren Resultate führten.

II. Neodym.

Behufs Feststellung der Absorptionsverhältnisse des Neodyms sowie der Curven wurde genau wie beim Praseodym verfahren. Da wir kein ganz reines Neodym, sondern ein etwas Praseodym-haltiges Material zur Verfügung hatten, so musste bei Feststellung der Concentration eine Correction angebracht werden. Es geschah dies in der Weise, dass wir zunächst den Gehalt unserer Lösung an Praseodym nach der oben angegebenen Methode feststellten und die so gefundene Menge einfach in Abzug brachten[1]). Durch Fällen mit Magnesia war unser ohnehin schon fast lanthan- und gänzlich cer-freies Neodympräparat nochmals gereinigt worden.

Im Neodym konnten zwei Absorptionsbanden sehr gut gemessen werden, nämlich die gelbe und die grüne. Curve I und II der Zeichnung (Fig. II) beziehen sich auf die letztere, Curve III und IV auf die erstere, Curve I und III auf das Chlorid, II und IV auf das Carbonat.

Die nachfolgenden Tabellen geben die Resultate der erhaltenen Messungen.

---

[1]) Eine Reihe sehr sorgfältig angestellter Messungen ergab in unserem Präparate 3.17 pCt. Pr_2O_3.

Die O bedeuten beobachtete, die X berechnete Punkte.

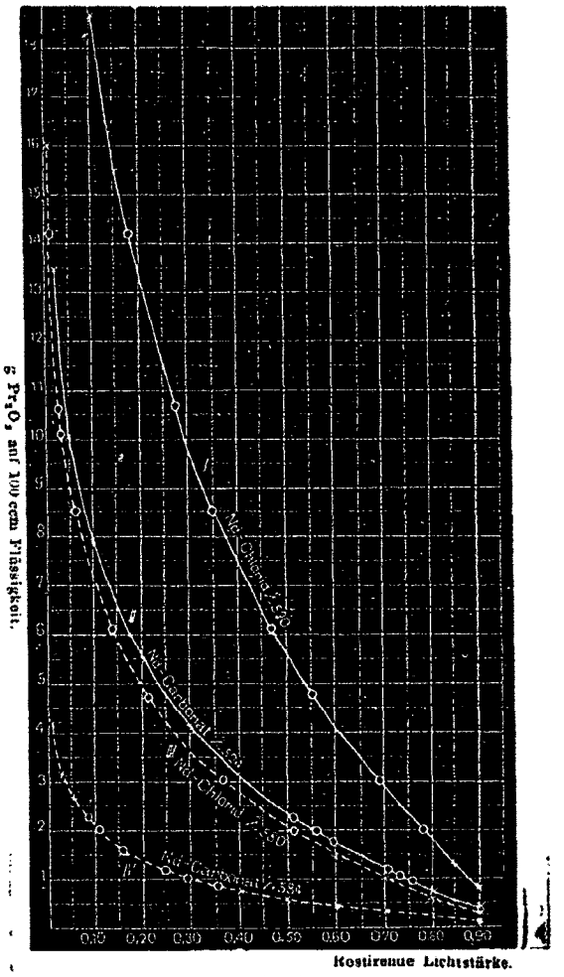


Fig. 11.

Neodymnitrat, λ 580—581.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinctionscoëfficient e	Absorptionsverhältniss A
0.07542	0.08	1.09692	0.06876
0.06035	0.13	0.88606	0.06812
0.05030	0.18	0.74478	0.06754
0.04527	0.21	0.67779	0.06679
0.03622	0.283	0.54822	0.06606
0.02829	0.375	0.42597	0.06611
		Mittel:	0.06728

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefund. Gehalt in 1 ccm
0.0754	0.0738
0.0603	0.0596
0.0503	0.0501
0.0453	0.0456
0.0362	0.0369
0.0283	0.0287

Neodymnitrat, λ 525—526.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoëfficient	Absorptionsverhältniss
0.0754	0.38	0.42022	0.1795
0.06035	0.47	0.32791	0.1840
0.0503	0.52	0.28400	0.1771
0.04527	0.58	0.23658	0.1913
0.03622	0.645	0.19045	0.1902
0.02829	0.69	0.16116	0.1755
			Mittel: 0.18293

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefund. Gehalt in 1 ccm
0.0754	0.0769
0.06035	0.05998
0.0503	0.0519
0.0453	0.0433
0.0362	0.0348
0.0283	0.0295

Neodymchlorid, λ 580—581.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoëfficient	Absorptionsverhältniss
0.142341	0.009	2.04567	0.06958
0.106751	0.03	1.52288	0.07009
0.0854	0.06	1.22185	0.0699
0.061003	0.14	0.85388	0.07147
0.047447	0.212	0.67367	0.07047
0.030502	0.365	0.43771	0.06968
0.020334	0.513	0.28989	0.07014
			Mittel: 0.07019

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefund. Gehalt
0.142341	0.1436
0.1067	0.1069
0.0854	0.0857
0.061	0.0599
0.0475	0.04729
0.0305	0.03072
0.0203	0.02035

Aus der Formel $c = A. - \lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Concentration
0.60	0.22185	0.01557
0.70	0.15491	0.01087
0.80	0.09691	0.006802
0.90	0.04576	0.003212

Neodymchlorid, λ 520—521.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoëfficient	Absorptionsverhältniss
0.142341	0.178	0.74958	0.1899
0.106751	0.27	0.56864	0.1878
0.085404	0.345	0.46219	0.1848
0.061003	0.47	0.32791	0.1861
0.047447	0.55	0.25964	0.1870
0.030502	0.685	0.16431	0.1856
0.020334	0.78	0.10791	0.1884
		Mittel:	0.1871

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefund. Gehalt
0.14243	0.1403
0.1067	0.1064
0 0854	0.0864
0.06101	0.0613
0.0474	0.0486
0.0305	0.0308
0.0203	0.0202

Aus der Formel $c = A. - \lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Concentration
0.10	1.00000	0.1871
0.15	0.82391	0.1541
0.85	0.07059	0.01321
0.90	0.04576	0.008562

Neodymcarbonat, λ 584.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoëfficient	Absorptionsverhältniss
0.02296	0.082	1.08619	0.02123
0.02010	0.105	0.97882	0.02053
0.017862	0.16	0.79588	0.02244
0.01206	0.25	0.60206	0.02003
0.01071	0.29	0.53761	0.01994
0.009646	0.355	0.44978	0.02144
		Mittel:	0.020935

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefund. Gehalt
0.02296	0.02274
0.0201	0.0205
0.01786	0.01665
0.01206	0.0126
0.01071	0.01125
0.00965	0.00942

Aus der Formel $\varepsilon = A. - \lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Concentration
0.05	1.30103	0.02723
0.03	1.52288	0.03188
0.01	2.00000	0.04187
0.40	0.39794	0.00833
0.50	0.30103	0.0063
0.60	0.22185	0.0046
0.70	0.15491	0.0032
0.80	0.09691	0.0021
0.90	0.04576	0.00096

Neodymcarbonat, λ 524.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoëfficient	Absorptionsverhältniss
0.02296	0.513	0.28989	0.07922
0.02010	0.558	0.25337	0.07933
0.017862	0.595	0.22549	0.07924
0.01206	0.705	0.15182	0.07942
0.01071	0.735	0.13372	0.08015
0.009646	0.755	0.12206	0.07902
		Mittel:	0.020935

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefund. Gehalt
0.02296	0.02301
0.02010	0.02011
0.01786	0.01790
0.01206	0.01205
0.01071	0.0106
0.00965	0.00969

Aus der Formel $c = A. -\lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Concentration
0.90	0.04576	0.003638
0.80	0.09691	0.007694
0.30	0.52288	0.04151
0.20	0.69897	0.05549
0.10	1.00000	0.079396
0.05	1.30103	0.1033
0.02	1.69897	0.1349

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist auch hier die Absorption beim Nitrat sowohl im Grün als auch im Gelb etwas grösser, als beim Chlorid, wahrscheinlich aus demselben Grunde, welcher beim Praseodym angeführt wurde. Ganz anders als beim Praseodym liegt dagegen die Sache im Falle des Carbonates.

Während das Kaliumdoppelcarbonat bei diesem viel schwächer das Licht absorbirt, als das Chlorid und das Nitrat, ist umgekehrt beim Neodym die absorbirende Kraft der Carbonatlösung bei weitem grösser, als diejenige der Chlorid- und Nitrat-Lösung, und zwar gilt dies sowohl für Gelb als für Grün.

Betrachten wir beispielsweise in einer 2-procentigen Lösung die Absorption in Gelb, so geht aus den Curven hervor, dass die Carbonatlösung nur $^1/_{10}$, die Chloridlösung dagegen über die Hälfte des auffallenden Lichtes durchlässt, es ist also die Lichtstärke beim Carbonat fünfmal so klein als beim Chlorid.

Aehnliche Verhältnisse finden sich im Grün.

Schon oben bei anderer Gelegenheit haben wir ja erwähnt, dass das Neodymcarbonat ein viel intensiveres, das Praseodymcarbonat ein viel schwächeres Absorptionsspectrum zeigt, als die betreffenden Chloride.

Man könnte aus dem Gesagten den Schluss ziehen, dass zu quantitativen spectralanalytischen Untersuchungen sich das Neodymkaliumcarbonat besser eignet, als das Nitrat oder Chlorid. Dabei sind aber

zwei wichtige Punkte in Betracht zu ziehen: Erstens darf der Gehalt an Nd_2O_3 3 pCt. nicht übersteigen, weil sich sonst bei Zimmertemperatur das Kaliumdoppelsalz auszuscheiden beginnt, und in zweiter Linie darf bei Anwendung von Carbonat keine Spur Cer zugegen sein, denn eine Cerokaliumcarbonatlösung oxydirt sich von selbst durch den Luftsauerstoff und färbt sich dabei gelbroth. Diese sehr intensive Färbung macht natürlich eine Bestimmung des Neodymgehaltes illusorisch.

Da man bei Mineralanalysen neben Neodym und Praseodym wohl immer mehr oder weniger grosse Mengen von Cerium hat, wird man im Allgemeinen wohl besser Chlorid- oder Nitrat-Lösungen anwenden. Die Nitratlösung muss besonders beim Neodym immer ca. ½ pCt. freie Säure enthalten, weil sich sonst leicht ein basisches Salz abscheidet.

Auch bei Neodymsalzen ist die beste Concentration, wie beim Praseodym, etwa 2—6 pCt.

Controllanalysen.

Um unsere Methode zu controlliren, wurden in einigen Neodym- und Praseodym-Salzlösungen von unbekanntem Gehalt zunächst Bestimmungen mit dem Spectralapparat gemacht, sodann die Elemente in den Lösungen gewichtsanalytisch in der Weise bestimmt, dass mit Ammoniak gefällt und die Hydroxyde geglüht und gewogen wurden. Das Praseodym wurde unter diesen Umständen natürlich als Superoxyd zur Wägung gebracht.

Die Ergebnisse der Analysen sind folgende:

1. Praseodym.

Gehalt an Pr_2O_3 in		Pr_2O_3	abgelesene Lichtstärke	Pr_2O_3
ccm	g	pCt.		pCt.
8	0.1947	2.434	0.485	2.355
5	0.0958	1.92	0.57	1.79

2. Neodym.

Gehalt an Nd_2O_3 in		Nd_2O_3	abgelesene Lichtstärke	Nd_2O_3
ccm	g	pCt.		pCt.
10	0.4918	4.92	0.18	5.2
5	0.1987	3.97	0.26	4.1

Untersuchungen über Ceriterde-haltige Mineralien.

1. Orthit von Miask.

Engström[1]) hat eine ganze Reihe von Ceriterde-haltigen Mineralien besonders Orthite, von den verschiedensten Fundorten analysirt, bei deren Untersuchung er in folgender Weise verfuhr:

Das Cer bestimmte er durch Vermischen der geglühten Erden mit einer abgewogenen Menge Ammoniumferrosulfat und Lösen in verdünnter Schwefelsäure (in einer Kohlensäure-Atmosphäre). Das nicht oxydirte Eisensalz wurde durch Titriren mit Kaliumpermanganat und aus der Menge des oxydirten Eisensalzes der Cergehalt bestimmt. Hierbei musste er einen zu hohen Werth erhalten, da, wie früher erwähnt, auch das Praseodym ein Superoxyd bildet; es muss deshalb die Menge des letzteren von der auf obige Weise erhaltenen Zahl für das Cer in Abzug gebracht werden.

Das Didym bestimmte Engström durch Verdünnen der Lösung bis zum Verschwinden der Absorptionslinien des Didyms und durch nachherige Berechnung aus dem Volumen der Flüssigkeit; da er zur Herstellung der Vergleichslösung nicht ganz reines, sondern praseodymhaltiges Neodym benutzte, so muss auch in letzterem Falle der Gehalt des Praseodyms berücksichtigt werden.

Wir benutzten zur Analyse ebenfalls Orthit von Miask und bestimmten den Gehalt der Ceritoxyde an Neodym und Praseodym spectralanalytisch. Die Menge Lanthan und Yttererden erhielten wir aus der Differenz der Gesammtceritoxyde nach der Bestimmung von Cer, Neodym und Praseodym.

Die Zahlen unserer Analyse stimmen ziemlich gut mit den von Engström gefundenen Werthen überein:

	Engström:	
SiO_2	30.81	34.46
Al_2O_3	16.25	15.69
Fe_2O_3	6.29	15.32
FeO	8.14	
Ce_2O_3	10.13	8.32
Nd_2O_3	3.43	3.41
Pr_2O_3		1.81
La_2O_3	6.35	7.81
Y_2O_3	1.24	
CaO	10.43	10.21
MgO	0.13	0.88
MnO	2.25	—[2])
K_2O	0.53	—[2])
H_2O	2.70	1.09
	98.77	99.00

[1]) Nils Engström, Undersökning af några mineral, som innehålla sällsynta jordarter. Inaug.-Dissert. Upsala 1877.

[2]) Nicht bestimmt.

Wie man sieht, stimmt der von uns gefundene Werth von Neodym ziemlich genau mit demjenigen überein, welchen Engström für das Gesammtdidym gefunden hatte. Es bringt uns dies zur Vermuthung, dass das Didympräparat, welches Engström als Vergleichsobject benutzte, schon recht praseodymarm war. Da Professor Cleve, unter dessen Leitung Engström seine Analyse durchführte, schon damals durch Umkrystallisiren eine theilweise Trennung von Neodym und Praseodym erreicht hatte, so dürfte unsere Vermuthung richtig sein.

2. Cerit von Riddarhyttan.

Bei der Analyse des Cerits sind dieselben Punkte zu beobachten, wie oben bei Orthit angegeben; auch hier wurde beim Cer das Praseodym bestimmt, da der Gehalt an Cer meist aus dem entwickelten Chlor berechnet werde.

Wir haben bei der Analyse folgende Werthe erhalten, welche wir zur Vergleichung den von Stolba[1]) erhaltenen gegenüberstellen:

	Stolba:	
SiO_2	18.18	17.92
Ce_2O_3	33.25	24.80
La_2O_3		16.36[2])
Nd_2O_3	34.60	16.49
Pr_2O_3		8.45
FeO	3.18	3.49[3])
CaO	1.69	1.12
H_2O	5.18	6.95
Al_2O_3	—	2.64
	96.08	98.22

3. Orthit (sog. Allanit) von Llano County in Texas.

Wir bestimmten in einem als Ceritoxyde vorliegenden Präparat Neodym und Praseodym mit Hülfe der Spectralanalyse und fanden in den Oxyden einen Gehalt von

18.99 pCt. Nd_2O_3
und 9.22 » Pr_2O_3,

welche Zahlen auf einen Gehalt von 25.06 pCt. Gesammtceriterden des Orthits nach der Analyse berechnet ergaben:

4.76 pCt. Nd_2O_3
und 2.31 » Pr_2O_3.

[1]) Stolba, Ber. Böhm. Ges. d. Wiss. 1879.
[2]) Incl. der Ytererden.
[3]) Als Eisenoxyd berechnet.

Analyse des Allanits:

SiO_2	29.21
Fe_2O_3	30.33
Gesammtceriterden	25.06
Al_2O_3	12.20
CaO	3.69
	100.49

Um obige Resultate vergleichen zu können, stellen wir in der folgenden Tabelle den Gehalt der untersuchten Mineralien an den Didymoxyden übersichtlich zusammen:

	Orthit		Cerit
	Ural	Texas	Schweden
Nd_2O_3	3.41 pCt.	4.76 pCt.	16.49 pCt.
Pr_2O_3	1.81 »	2.31 »	8.45 »

Wie man sieht, ist das Verhältniss von Neodym zu Praseodym ein fast ganz constantes; es beträgt 2 : 1, die Abweichungen liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Gewiss ein höchst merkwürdiges Resultat, dass in den natürlichen Vorkommnissen auf zwei Atome des einen immer genau ein Atom des anderen Elementes kommt, während die beiden Körper einander doch so ähnlich sind, dass sämmtliche bekannte Salze lückenlose Reihen von Mischkrystallen liefern. Unwillkürlich führt uns dies auf Speculationen über die Genesis unserer Elemente; wenn zur Entstehung derselben in der Natur, wie man aus ihrer Seltenheit wohl schliessen mag, ganz bestimmte und eigenartige Bedingungen nöthig waren, so muss auch das Verhältniss, in welchem sie gebildet wurden, ein nahezu constantes sein. Doch ist das Beobachtungsmaterial über die seltenen Erden noch ein zu dürftiges und vielfach zu unsicheres, als dass wir hier auf derartige Gedanken weiter eingehen könnten.

417. M. Krüger und P. Schmidt. Ueber das Verhalten von Theobromin, Paraxanthin und 3-Methylxanthin im Organismus.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes zu Berlin.)

[Eingegangen am 13. October.]

Die im Ferienhefte der »Berichte« veröffentlichte Mittheilung von Albanese, in welcher nachgewiesen wird, dass das nach Verfütterung von Caffeïn am Hunde erhaltene Monomethylxanthin nicht, wie ursprünglich vom Autor angenommen war, Heteroxanthin (7-Methylxanthin), sondern 3-Methylxanthin war, nöthigt uns, in einer vorläufigen Notiz die Resultate von Untersuchungen mitzutheilen, welche zwar schon im Sommersemester 1898 ausgeführt sind, aber aus bestimmten Gründen erst späterhin veröffentlicht werden sollten.

Bondzyński und Gottlieb[1]) haben nach Verfütterung von Theobromin an Hunde, Kaninchen und Menschen, ebenso nach Verabreichung von Caffeïn ein Monomethylxanthin erhalten, welches später mit Heteroxanthin identificirt wurde. Obwohl die genannten Autoren zweifellos Heteroxanthin in Händen gehabt haben, was die zur Bildung von Sarkosin[2]) führende Spaltung mit concentrirter Salzsäure beweist, so geht andererseits aus der Beschreibung ihres Körpers mit Sicherheit hervor, dass die von ihnen erhaltenen Präparate nicht ausschliesslich aus der erwähnten Base bestanden haben können.

In den betreffenden Abhandlungen findet sich folgender Passus[3]): »In heissem Wasser gelöst, fällt das Methylxanthin beim Erkalten der Lösung bald in Krusten, bald in Gestalt von kürzeren oder längeren, mikroskopischen Säulen aus, bald krystallisirt es in halbcentimeterlangen Nadeln. Durchwegs aus solchen Nadeln bestand das Präparat aus Hundeharn.«

Da nun weder das von E. Fischer[4]) synthetisch dargestellte, noch das aus menschlichem Harn isolirte Heteroxanthin jemals in Nadeln oder Säulen krystallisirt, sondern unter dem Mikroskop stets nur kleine Rosetten ausserordentlich feiner Nädelchen zeigt, so muss der bei den Versuchen von Bondzyński und Gottlieb erhaltene, gut krystallisirende Körper, mithin das ganze, aus Hundeharn gewonnene Präparat, etwas anderes als Heteroxanthin gewesen sein, und war unserer Vermuthung nach das erst späterhin von E. Fischer und Fr. Ach[5]) synthetisch dargestellte 3-Methylxanthin.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden die von Bondzyński und Gottlieb angestellten Versuche wiederholt. Es wurden verfüttert:

I. 30 g Theobromin innerhalb 18 Tagen an 1—3 Kaninchen in Dosen von 0.5—0.8 g (mittels Katheter).

II. 20 g Theobromin innerhalb 12 Tagen an einen kräftigen Hund (mit Hülfe von Kapseln).

Die Untersuchung der gesammelten Urine ergab nun, dass sowohl im Kaninchen- wie im Hunde-Harn neben unverändertem Theobromin beide aus letzterem zu erwartende Methylxanthine, 3- und 7-Methylxanthin, vorhanden waren. Während demnach qualitativ die Abbauproducte des Theobromins beim Hunde und Kaninchen dieselben sind, zeigen sie in quantitativer Hinsicht beträchtliche Unterschiede. Das

[1]) Arch. f. exper. Path. u. Pharmak. 36, 45.
[2]) ibidem 37, 385.
[3]) ibidem 36, 52; diese Berichte 28, 1117.
[4]) Diese Berichte 30, 2405.
[5]) Diese Berichte 31, 1986.

Kaninchen scheidet der Hauptmenge nach 7-Methylxanthin neben wenig 3-Methylxanthin aus, beim Hunde überwiegt letzteres. Die von uns erhaltene Ausbeute an den einzelnen Körpern ist folgende:

I. aus Kaninchenharn: 4.815 g Theobromin; 4.294 g 7-Methylxanthin; 0.272 g 3-Methylxanthin.

II. aus Hundeharn: 10.27 g Theobromin; 0.125 g 7-Methylxanthin; 0.579 g 3-Methylxanthin.

Die Resultate werden übersichtlicher, wenn man die Zahlen auf 100 g verfüttertes Theobromin umrechnet. 100 g Theobromin liefern

beim Kaninchen: 16.05 g Theobromin; 14.31 g 7-Methylxanthin; 0.91 g 3-Methylxanthin;

beim Hunde: 51.35 g Theobromin; 0.625 g 7-Methylxanthin; 2.895 g 3-Methylxanthin.

Nach diesen Ergebnissen werden die Angaben von Bondzyński und Gottlieb verständlich: das von ihnen zur Identitätsbestimmung mit 7-Methylxanthin benutzte Monomethylxanthin stammte zweifellos aus Kaninchenharn und war durch Umkrystallisiren von den geringen Mengen 3-Methylxanthin befreit worden. Ihr in Nadeln krystallisirendes, aus Hundeharn gewonnenes Präparat war nicht 7-Methylxanthin, sondern reines 3-Methylxanthin. Auch wir erhielten dasselbe durch einmaliges Umkrystallisiren des Basengemisches aus Wasser plus wenig Salzsäure frei von 7-Methylxanthin.

Unabhängig von Bondzyński und Gottlieb hat Albanese[1]) nach Verfütterung von Theobromin an einen Hund gleichfalls ein Monomethylxanthin gefunden, welches, wie er sagt, in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften vollkommen mit seinem nach Verfütterung von Caffeïn gewonnenen Methylxanthin übereinstimmt. Letzteres beschreibt er als einen »in rein weissen Nädelchen« krystallisirenden Körper. Hiernach war es für uns zweifellos, dass auch Albanese nach Verfütterung von Caffeïn und Theobromin am Hunde 3-Methylxantin in Händen gehabt hat. Inzwischen hat ja nun, wie erwähnt, der genannte Autor thatsächlich bewiesen, dass das Methylxanthin aus Caffeïn 3-Methylxanthin ist, andererseits glaubt er aber noch an der Identität des aus Theobromin gewonnenen methylirten Xanthins mit 7-Methylxanthin festhalten zu müssen, obwohl er, wie bereits bemerkt, angegeben hat, dass die beiden aus Caffeïn und Theobromin erhaltenen Methylxanthine in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften vollkommen übereinstimmten.

Es mag hier noch in der Kürze über einige weitere Stoffwechselversuche mit Purinkörpern berichtet werden. Von Krüger und Salomon war die Vermuthung ausgesprochen worden, dass das unter den Purinbasen des menschlichen Harns vorkommende 1-Methylxanthin aus dem 1.7-Dimethylxanthin (Paraxanthin) durch Abspaltung

der in 7-Stellung befindlichen Methylgruppe entstehe. Im Organismus des Kaninchens findet nun dieser Vorgang thatsächlich statt. Von 12 g Paraxanthin, welche innerhalb 22 Tagen an 2 Kaninchen in Gaben von 0.1—0.3 g verfüttert waren, wurden 0.942 g unverändert wieder erhalten. Daneben hatten sich 0.14 g eines Methylxanthins gebildet, welches sich durch directen Vergleich als identisch mit dem von Krüger und Salomon erhaltenen und als 1-Methylxanthin bezeichneten Körper erwies. Die thatsächlich ausgeschiedenen Mengen an Paraxanthin und 1-Methylxanthin waren grösser; ein Theil derselben war bei Anwendung eines unzweckmässigen Isolirungsverfahrens, welches später, bei den Fütterungsversuchen mit Theobromin und 3-Methylxanthin, durch das unten beschriebene ersetzt wurde, verloren gegangen.

Da bei theilweiser Entmethylirung des 1.7-Dimethylxanthins nur 1- oder 7-Methylxanthin, bei gänzlicher Entmethylirung nur Xanthin entstehen können, der von uns erhaltene Körper aber weder Xanthin noch 7-Methylxanthin war, so muss er das bisher synthetisch nicht dargestellte 1-Methylxanthin sein. Er ist nun, wie erwähnt, identisch mit dem im menschlichen Harn gefundenen Methylxanthin. Somit ist, durch diesen Stoffwechselversuch gleichzeitig der Beweis für die Richtigkeit der von Krüger und Salomon für den letzten Körper angenommenen Formel gegeben.

Endlich wurde noch ein Versuch ausgeführt, um die Frage zu entscheiden, ob ein Abbau der methylirten Xanthine bis zum Xanthin selbst möglich ist. Albanese[1]) behauptet, nach Verfütterung von Caffeïn an Kaninchen Xanthin erhalten zu haben. Er hat bei 4 Thieren nach Eingabe von 0.5 g in 3 Tagen 0.104 g eines Körpers gefunden, der die Reactionen der Purinbasen zeigt und die Farbenerscheinungen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, sowie mit Salpetersäure gab. Auf Grund dieser Farbenreactionen schliesst Albanese auf Xanthin. Für eine Frage von so principieller Bedeutung wird man wohl einen exacteren Beweis fordern müssen.

Aus dem leichten Uebergang des Theobromins in 7-Methylxanthin, wie er im Organismus des Kaninchens stattfindet, darf man folgern, dass die in Stellung 3 befindliche Methylgruppe leicht beweglich ist. Wir hofften daher nach Verfütterung von 3-Methylxanthin selbst eine erhebliche Ausbeute an Xanthin erwarten zu dürfen, erhielten jedoch nach Eingabe von 20.6 g des Körpers neben 4.6 g unverändertem 3-Methylxanthin auch nicht eine Spur Xanthin. Man könnte vermuthen, dass trotzdem Xanthin entsteht, dasselbe aber leicht weiter oxydirt wird. Dann müsste Methylxanthin beständiger als Xanthin sein, was mit dem sonstigen Verhalten der Purinkörper völlig im

[1]) l. c. S. 459.

Widerspruch steht. Denn dieselben sind um so beständiger, je weniger Methylgruppen sie enthalten. Wahrscheinlicher ist, dass der Abbau der höher methylirten Xanthine bei den Monomethylxanthinen stehen bleibt und dass die in 3-Stellung befindliche Methylgruppe nur dann leicht beweglich ist, wenn noch weitere Methylgruppen vorhanden sind.

Als zweckmässiges Verfahren zur Isolirung der Purinkörper aus Harn hat sich das Folgende ergeben. Das Harn wird siedend mit Natriumbisulfit und Kupfersulfat gefällt. Die aus dem Kupferniederschlage gewonnenen Purinkörper werden zur Zerstörung der Harnsäure in schwach essigsaurer Lösung mit Braunstein gekocht. Das Mangan wird durch Zusatz von Ammoniumcarbonat und Ammoniak ausgefällt. Aus dem mit Schwefelsäure neutralisirten Filtrate werden die Purinbasen nochmals mit Kupfersulfat und Bisulfit abgeschieden, in der üblichen Weise freigemacht und in Form schwer löslicher Verbindungen von einander getrennt.

Beim Paraxanthinversuche konnte die Hauptmenge des Paraxanthins durch Umkrystallisiren des Basengemisches aus Wassser rein erhalten werden, der Rest wurde als Natriumsalz abgeschieden und aus dem Filtrate das 1-Methylxanthin als Silbernitratdoppelsalz gefällt. Beim Theobrominversuche am Kaninchen wurde das 7-Methylxanthin als Natriumsalz gefällt und aus dem Filtrate das 3-Methylxanthin gewonnen. Beim Theobrominversuche am Hunde konnte ein Theil des 3-Methylxanthins durch Umkrystallisiren des Gemisches aus Wasser und einigen Tropfen Salzsäure isolirt werden. Aus dem Filtrate wurde das 7-Methylxanthin als Natriumsalz abgeschieden. Die nach Verfütterung von 3-Methylxanthin erhaltene Substanz wurde in Wasser durch Zusatz von Natronlauge gelöst; beim Neutralisiren der Lösung schied sich die Hauptmenge des 3-Methylxanthins aus, der Rest wurde noch einmal als Kupferoxydulverbindung gefällt und die in Freiheit gesetzte Base aus wenig Wasser umkrystallisirt; es wurde auch eine geringe Menge 3-Methylxanthin gewonnen. Das Filtrat enthielt nur noch 0.1 g Substanz, welche, mit Salpetersäure (20 ccm concentrirter Säure auf 100 ccm verdünnt) behandelt, sich leicht löste und nach 24-stündigem Stehen keinen Niederschlag und auch nicht das charakteristische Silbernitratdoppelsalz des Xanthins gab. Beim Einengen der salpetersauren Lösung im Vacuum erschienen vielmehr die Krystalle des salpetersauren 3-Methylxanthins.

Zum Nachweis des Theobromins wurde ein gemessener Theil des Harns mit Phosphorwolframsäure in schwefelsaurer Lösung ausgefällt. Aus dem Niederschlage wurden die Basen in üblicher Weise befreit. Die eingeengte Lösung derselben wurde mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Im Filtrate blieb Theobromin-Silber gelöst und

konnte daraus durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung abgeschieden werden.

Ein ähnliches Verhalten zeigen nach vorläufiger Prüfung auch die Silbersalze mehrerer anderer Verbindungen, von denen Allantoïn genannt sein mag. Die Versuche, die Reaction zu verallgemeinern, werden fortgesetzt.

Die für die beschriebenen Stoffwechselversuche benutzten Purinbasen wurden uns durch Vermittelung des Hrn. Geheimrath E. Fischer von der Firma C. F. Boehringer & Söhne in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir den genannten Herren zu grossem Danke verpflichtet sind.

418. O. Emmerling: Versuche zur Darstellung einer Diaminovaleriansäure.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 10. October.)

Die Untersuchungen von E. Schultze und E. Winterstein[1]) über das von Jaffé[2]) entdeckte Ornithin haben die Vermuthung des Letzteren, dasselbe sei eine Diaminovaleriansäure, bestätigt. Von Ellinger[3]) wurde sodann nachgewiesen, dass die beiden Aminogruppen sich in α-δ-Stellung befinden. Vor Erscheinen der Ellinger'schen Arbeit hatte ich unternommen, eine Diaminovaleriansäure synthetisch darzustellen; dieselbe würde, wenn sie sich überhaupt gebildet hätte, die Aminogruppen benachbart enthalten haben. Obschon nun Ornithin als etwas Anderes nachgewiesen war, habe ich doch meine Versuche fortgesetzt, da unsere Kenntnisse von Diaminofettsäuren überhaupt noch recht mangelhaft sind.

Es ist mir nicht gelungen, gedachte Säure auf dem gleich zu beschreibenden Wege zu erhalten; an ihrer Stelle bildet sich eine Oxyaminosäure, welche auch nur in ihren Salzen beständig ist, in freiem Zustande sofort unter Ringbildung in ein Oxypiperidon übergeht.

Die leichte Bildung von Diaminosäure, welche von Klebs[4]) bei der Propionsäure constatirt worden ist und welche ich bestätigen kann, findet bei der Valeriansäure also nicht mehr statt.

Bei meinen Versuchen ging ich von der Allylessigsäure aus, deren Darstellung aus Allylacetessigester bequem ist. Sie wurde nach den Angaben von Messerschmidt[5]) in Dibromvaleriansäure

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 26, 1.
[2]) Diese Berichte 10, 1925; 11, 405. [3]) Diese Berichte 31, 3183.
[4]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 19, 301. [5]) Ann. d. Chem. 208, 93.

verwandelt. Die Eigenschaften der letzteren entsprechen den Angaben des Autors. Von grosser Wichtigkeit fand ich, die Einwirkung von Brom auf Allylessigsäure unter Fernhaltung aller Feuchtigkeit vor sich gehen zu lassen, also sowohl das Brom als auch den als Lösungsmittel dienenden Schwefelkohlenstoff — am besten über Phosphorsäureanhydrid — zu trocknen. Nur so erhält man befriedigende Ausbeuten, denn jede Spur Wasser giebt zur Bildung von Bromwasserstoff und schmierigen Producten Veranlassung. Die rohe Dibromvaleriansäure kann man zweckmässig aus viel trocknem Petroleumäther umkrystallisiren; sie ist darin schwer löslich und schiesst beim Erkalten in farblosen Blättchen an. Der Schmelzpunkt liegt bei 57°.

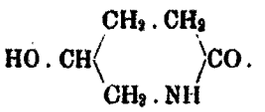
Entsprechend den auch von Klebs bestätigten Beobachtungen Kraut's[1]), wie wichtig die Anwendung eines grossen Ammoniaküberschusses für die Bildung primärer Aminokörper ist, habe ich zunächst wässriges Ammoniak in grossem Ueberschuss auf Dibromvaleriansäure einwirken lassen. Da letztere entsprechend ihrer Bildung aus Allylessigsäure, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.COOH$, die Constitution $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.COOH$ haben muss, so war die Bildung der Diaminosäure, $CH_2(NH_2).CH(NH_2).CH_2.CH_2.COOH$, zu erwarten.

20 g Dibromsäure wurden in Portionen von je 5 g in 4 Röhren mit je 50 ccm bei 0° gesättigten Ammoniak 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der klare, schwach gelbliche Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft, wobei eine fast weisse Krystallmasse resultirte, welche zum grössten Theil aus Ammoniumbromid bestand. Sie wurde mit Alkohol ausgezogen, der Rückstand war reines Bromammonium. Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und so lange mit Bleioxyd gekocht, als noch Ammoniak entwich. Es eignet sich hierzu recht gut das gelbe Bleioxyd, welches käuflich ist; es ist sehr rein und oft dem nur schwierig rein zu erhaltenden Bleihydroxyd vorzuziehen. Die letzten Reste Brom wurden mit Silberoxyd entfernt, Metalle durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die schwach alkalische Flüssigkeit eingedampft; dabei wurde dieselbe neutral. Der hinterbleibende Syrup erstarrte in der Kälte, die Krystalle wurden nach Absaugen auf Thon aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung schossen bei langsamem Verdunsten gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle an, deren krystallographische Bestimmung Hr. Professor Hintze in Breslau die Güte hatte, vornehmen zu lassen. Die Analyse der Substanz ergab nicht die erwarteten Werthe für eine Diaminovaleriansäure, sondern stimmte auf die Formel $C_5H_9NO_3$.

$C_5H_9NO_3$. Ber. C 52.17, H 7.82, N 12.17.
Gef. » 52.26, » 7.62, » 12.07.

[1]) Ann. d. Chem. 212, 251.

Die Verbindung ist keine Säure, bildet aber auch mit Säuren keine Salze; gegen salpetrige Säure verhält sie sich indifferent; ihre Bildung erklärt sich so, dass bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Dibromvaleriansäure das eine Brom durch die Aminogruppe, das andere aber durch Hydroxyl ersetzt worden ist, dass die gebildete Oxyaminovaleriansäure aber unter Wasseraustritt einen Ring geschlossen und in Oxypiperidon übergegangen ist, welches der Formel $C_5H_9NO_2$ entspricht. Seine Constitution muss nachstehendem Schema entsprechen:



Die Bildung entspricht also ganz dem Uebergang der Aminovaleriansäure in Piperidon.

Das Oxypiperidon schmilzt bei 145°, hat einen schwach süssen Geschmack, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform schwer, in Aether, Benzol, Petroleumäther nicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Phosphormolybdänsäure einen gelbweissen, krystallinischen Niederschlag. Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Phosphorwolframsäure, Platin- und Gold-Chlorid geben keine Fällungen. Versuche, Acetyl- oder Benzoyl-Verbindungen darzustellen, schlugen fehl, es wurden nur halbflüssige Producte erhalten, die keine einheitlichen Zahlen gaben.

Aufspaltung des Oxypiperidons zu Aminooxyvaleriansäure.

Wenn das Oxypiperidon längere Zeit mit Baryumhydroxyd gekocht und die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt wird, so ist ein Baryumsalz in Lösung. Durch Abdampfen erhält man einen ausserordentlich hygroskopischen Syrup. Derselbe ist in Alkohol löslich, und aus dieser Lösung fällt Aether ein feines weisses Pulver, welches man rasch mit absolutem Aether auswaschen und über Schwefelsäure im Vacuum trocknen muss. An der Luft zerfliesst es sehr schnell. Es ist das Baryumsalz der Aminooxyvaleriansäure.

$(C_5H_{10}NO_3)_2Ba$. Ber. Ba 34.10. Gef. Ba 34.12.

Wenn man versucht, die Säure aus dem Baryumsalze frei zu machen, so bildet sie sofort wieder einen Ring, man erhält statt ihrer stets wieder Oxypiperidon.

Da mit wässrigem Ammoniak aus Dibromvaleriansäure keine Diaminosäure erhalten werden konnte, wurde die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks versucht; aber auch hier konnte nur Oxypiperidon erzielt werden. Die ungünstigen Lösungsverhältnisse der Dibromvaleriansäure resp. ihres Ammoniumsalzes in Aether, Benzol

und anderen indifferenten Mitteln haben mich von weiteren Versuchen abgehalten; bei Anwendung von Aether blieb die Bromverbindung fast unverändert.

Krystallographische Untersuchung des Oxypiperidons.

Hr. Professor Hintze in Breslau theilt darüber mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.
Axenverhältniss: a : c = 1.1598 : 1.
Axenwinkel: β 114°.
Beobachtete Formen:
a = (100) ∞ P ∞
b = (010) ∞ P ∞
c = (001) 0 P
m = ($\bar{1}$01) +P ∞

Winkeltabelle:

	berechnet	beobachtet
a : c = (100) : (001)	—	*66
m : a = ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	63½	63½
m : c = ($\bar{1}$01) : (001)	—	*50½

Die farblosen, wasserhellen Krystalle sind tafelig nach der Querfläche a ausgebildet und zeigen gewöhnlich nur die Combination a, c, b, selten tritt m ($\bar{1}$01) als schmale Abstumpfung der Kante ac hinzu. Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene; die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, nahezu senkrecht zur Querfläche.

Eine optische Auslöschungsrichtung bildet auf der Symmetrieebene mit der Verticalen im Sinne eines positiven Hemidomas einen Winkel von 7°. Apertur der optischen Axen in Vaselinöl:

für Li	Na	Tl
2 H = 58° 30′	58° 48′	59° 20′

Aus den Brechungsquotienten des Vaselinöls:

für Li	Na	Tl
n = 1.4694	1.4721	1.4743

folgt die Apertur in Luft

für Li	Na	Tl
2 ε = 91° 46½′	92° 33′	93° 44′

Ich statte Hrn. Professor Hintze auch an dieser Stelle für vorstehende Untersuchung meinen Dank ab.

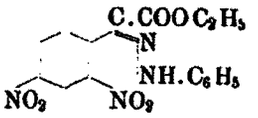
419. Alf. Werner und Th. Herberger: Ueber Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen.

(Eingegangen am 6. October.)

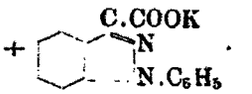
In eigenthümlichem Gegensatz zur festen Bindung der Nitrogruppe im aromatischen Kern, steht deren Fähigkeit, in gewissen Fällen, bei Bildung ringgeschlossener Moleküle, leicht in Form von salpetriger Säure, respective als Alkalinitrit, abgespalten zu werden. V. Meyer[1]) hat die erste dieser Reactionen aufgefunden[2]); er hat gezeigt, dass die alkoholische Lösung des durch Einwirkung von Diazobenzolsalzlösung auf *o*, *p*-Dinitrophenylessigester entstehenden Phenylhydrazons des *o*, *p*-Dinitrophenylglyoxylsäureesters,

$$C_6H_3(NO_2)_2 . \underset{\underset{N.NH.C_6H_5}{\|}}{C} . COOC_2H_5$$

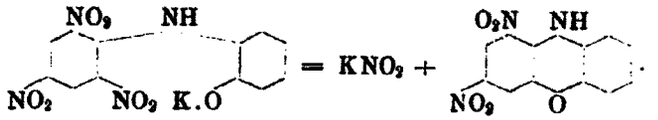
mit Alkali eine tiefblaue Färbung erzeugt, die nach einiger Zeit verschwindet und einer gelben Platz macht. Aus der gelben Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das gelb gefärbte Kaliumsalz der Nitrophenylisindazolcarbonsäure ab. Die Bildung desselben kann folgendermaassen formulirt werden:



$$+ 2KOH = C_2H_5 . OH + KNO_2 + H_2O$$



Eine ähnliche Reaction, und zwar bei einer ganz anderen Körperklasse, ist von Turpin[3]) beobachtet worden; aus Pikryl-o-amidophenol entsteht mittels Kali äusserst leicht Dinitrophenoxazin,



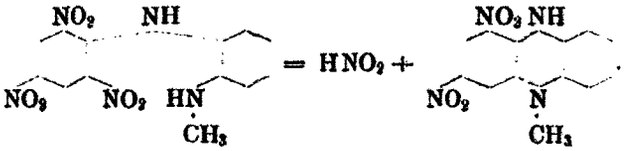
---

[1]) Die von E. Lellmann und O. Schmidt (diese Berichte 20, 3157) beobachtete Bildung von β-Naphtochinolin aus α-Nitro-β-Naphtylamin, Glycerin und Schwefelsäure erfolgt unter viel energischeren Versuchsbedingungen.

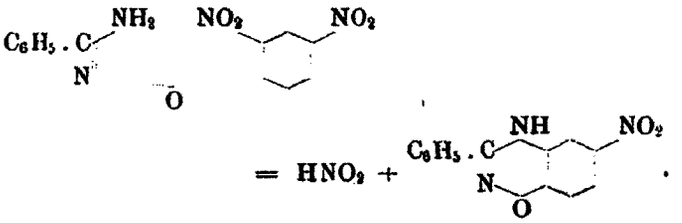
[2]) Diese Berichte 22, 319.

[3]) Turpin, Chem. Soc. 1891, I., 714—725. Diese Berichte Ref. 24, 949.

In gleicher Weise haben F. Kehrmann und J. Messinger[1]) Dihydrophenazin aus Pikryl-*o*-phenylendiamin darstellen können:



Durch eine intensive Farbenreaction des Benzenylamidoximdinitrophenyläthers, $C_6H_5 . C(NH_2) : N . O . C_6H_3(NO_2)_2$, sind wir zur Auffindung eines ebenfalls in den Rahmen der obigen Synthesen passenden Ringschlusses unter Austritt der Nitrogruppe geführt worden. Kocht man den Dinitrophenyläther mit alkoholischem Kali, so färbt sich die Lösung intensiv blau, und ähnliche Färbungen treten mit sämmtlichen Dinitrophenyl- und Pikryl-Derivaten aromatischer Amidoxime auf. Durch Zusatz von Säuren verschwindet die blaue Farbe, und aus den hierauf gelb gefärbten Lösungen können gelbe Substanzen isolirt werden, die sich alle durch die Eigenschaft, mit alkoholischem Kali blaue bis violette Lösungen zu geben, auszeichnen. Die Untersuchung dieser Verbindungen hat ergeben, dass sie sich von den ursprünglichen Körpern durch den Mindergehalt der Elemente der salpetrigen Säure unterscheiden; es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass ihre Entstehung durch folgende Formulirung wiederzugeben ist.



Der neu gebildete Condensationsring dieser Verbindungen enthält 1 Sauerstoff-, 2 Stickstoff- und 3 Kohlenstoff-Atome, d. h. er ist nach dem Vorschlag von H. v. Pechmann[2]) als Azoxazinring zu bezeichnen.

Um eine Unterscheidung der möglichen ringförmigen Anordnungen dieser sechs Atome im Namen zu ermöglichen, möchte ich vorschlagen, die Bezeichnung Azoxazine durch Zufügen von Zahlen, die die Stellung der Stickstoffatome im Ring angeben, zu ergänzen.

Dabei wären folgende Regeln zu befolgen: 1. Die Stellung des Sauerstoffatoms ist stets mit 1 zu bezeichnen; 2. die Stellung des dem

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 46, 566; diese Berichte 26, 2872.

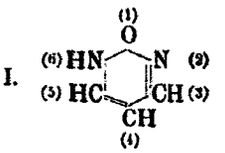
[2]) Diese Berichte 26, 999.

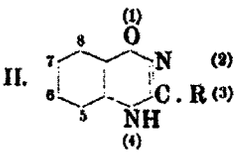
Sauerstoffatom zunächst stehenden Stickstoffatoms wird zuerst geschrieben; wenn beide Stickstoffatome in gleicher Stellung zum Sauerstoff sich befinden, so wird die Stellung des eine Doppelbindung tragenden Stickstoffatoms zuerst angegeben; 3. die Lage von Doppelbindungen wird in bekannter Weise durch Δ mit dem Zahlenindex ausgedrückt.

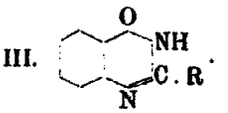
Nach diesen Regeln ergeben sich folgende Bezeichnungen für die 16 möglichen Azoxazinringe.

2.3-$\Delta^{2.4}$; 3.4-$\Delta^{2.4}$; 2.4-$\Delta^{2.4}$; 2.5-$\Delta^{2.4}$; 2.6-$\Delta^{2.4}$; 3.5-$\Delta^{2.4}$;
2.3-$\Delta^{2.5}$; 3.4-$\Delta^{2.5}$; 2.4-$\Delta^{2.5}$; 2.5-$\Delta^{2.5}$; 2.6-$\Delta^{2.5}$; 3.5-$\Delta^{2.5}$;
2.3-$\Delta^{3.5}$; 3.4-$\Delta^{3.5}$; 2.4-$\Delta^{3.5}$; 2.5-$\Delta^{3.5}$.

Von P. Henry und v. Pechmann[1]) sind Derivate der Atomcombination I, somit des 2.6-$\Delta^{2.4}$-Azoxazins, dargestellt worden. In den von uns aufgefundenen Verbindungen ist ein Benzolkern mit einem Azoxazinkern naphtalinartig condensirt: wir haben somit Benzazoxazine und zwar Derivate des 2.4-Δ^{3}-Benzazoxazins (II) erhalten:

I. 

II. 

III. 

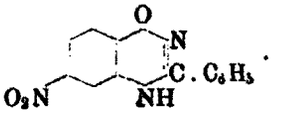
Es liegen Beobachtungen vor, die darauf schliessen lassen, dass einige dieser Verbindungen sehr leicht in solche des 2.4-Δ^{3}-Benzazoxazins (III) übergehen, indem verschiedene derselben, in denen das labile Wasserstoffatom vorhanden ist, in zwei verschieden gefärbten Modificationen auftreten, was jedoch nicht mehr der Fall ist, wenn das Imidwasserstoffatom durch weniger bewegliche Gruppen, z. B. Kohlenstoffradicale, ersetzt ist.

Im Folgenden werden die Benzazoxazine, die aus den Dinitrophenyläthern von Benzenylamidoxim, *p*-Tolenylamidoxim, *m*-Nitro- und *p*-Nitro-Benzenylamidoxim gebildet werden, beschrieben. Sie wurden alle in gleicher Weise, durch Erhitzen der Ausgangsproducte mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, dargestellt. Die Reaction verläuft bei den Dinitrophenyläthern der substituirten Amidoxime viel glatter, als beim Dinitrophenylbenzenylamidoxim, am leichtesten beim Dinitrophenyl-tolenylamidoxim. Die Farbe der Benzazoxazine variirt von Gelb (beim einfachsten) bis Orange (bei den Nitroderivaten).

[1]) Diese Berichte 26, 999.

Der Wasserstoff der Imidogruppe reagirt nur schwierig; immerhin war es möglich, in der *p*-Tolylreihe eine Carbanilidoverbindung zu erhalten. Um zu untersuchen, in welchen Grenzen die Benzazoxazinbildung auf Amidoxime, die in der Amidogruppe substituirt sind, Anwendung findet, wurden die Dinitrophenyläther des Benzenylanilidoxims, $C_6H_5.C\begin{cases}NH.C_6H_5\\N.O.C_6H_3(NO_2)_2\end{cases}$, der *m*- und *p*-Nitrobenzenylanilidoxime und des Benzenylbenzylamid-oxims, $C_6H_5.C\begin{cases}NH.CH_2.C_6H_5\\N.O.C_6H_3(NO_2)_2\end{cases}$, derselben Behandlung mit alkoholischem Kali unterworfen. Die Lösungen färben sich dabei zunächst dunkelroth und dann gelb; eine Blaufärbung tritt nicht auf. Beim Abkühlen scheiden sich die Azoxazine ab. Die Reaction verläuft viel leichter, als bei den nichtsubstituirten Amidoximen, sodass sehr oft schon bei der Darstellung der Dinitrophenyläther die Azoxazine gebildet werden, wenn man nicht für genügende Kühlung Sorge trägt. Bis auf den vollständig neutralen Charakter, im Gegensatz zur schwach sauren Natur der am Stickstoff nichtsubstituirten Azoxazine, entsprechen sich die Verbindungen in jeglicher Beziehung.

3-Phenyl-6-nitro-2.4-Δ^2-benzazoxazin, $C_{13}H_9N_3O$,



Als Ausgangsproduct diente der Dinitrophenyläther des Benzenylamidoxims, der in früher[1]) angegebener Weise dargestellt wurde. Derselbe wurde mit Alkohol und verdünnter Kalilauge (successiver Zusatz von 2 Mol.-Gew.) am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene blaue Flüssigkeit wurde von etwas unverändertem Ausgangsproduct abfiltrirt, angesäuert, der Alkohol verdunstet und die trübe, wässrige Lösung mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine braune, krystallinische Masse zurück, die in Alkohol und Ligroïn schwer, in Chloroform leicht löslich war. Zur Reinigung wurde sie in Chloroform gelöst und durch Ligroïn wieder ausgefällt; hierbei wurde ein citronengelbes Pulver gewonnen, welches aus Chloroform umkrystallisirt wurde. Aus verdünnten Lösungen erhält man rothbraune Prismen, die pleochroïtisch sind, aus concentrirten gelbe Prismen und Blättchen in büschelförmigen Krystallaggregaten. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz bei 168° dunkelroth und schmilzt bei 173°. Beide Modificationen werden bei Krystallisationen oft neben einander beobachtet.

[1]) A. Werner, diese Berichte 27, 1656.

Rothe Modification: 0.100 g Sbst.: 0.2245 g CO_2, 0.0250 g H_2O.
0.100 g Sbst.: 1417 ccm N (12°, 723 mm).

Gelbe Modification: 0.0995 g Sbst.: 0.2225 g CO_2, 0.0289 g H_2O.
0.0700 g Sbst.: 10.5 ccm N (14°, 722 mm).

$C_{13}H_9N_3O_3$. Ber. C 61.4, H 3.2, N 16.5.
Gef. » 61.2, 61.05, » 3.1, 3.09, » 16.6, 16.65.

Beide Körper sind somit, da die procentualische Zusammensetzung dieselbe ist, identisch.

Die Ausbeute bei der Darstellung dieses Benzazoxazins ist keine gute; längeres Erhitzen ist bei der Darstellung zu vermeiden.

Benzenylanilidoxim-dinitrophenyläther,

$$C_6H_5 . C(NH . C_6H_5) : N . O . C_6H_3(NO_2)_2.$$

Das Benzenylanilidoxim ist schon früher von H. Müller[1]) aus Thiobenzanilid und Hydroxylamin erhalten worden. Wir haben dasselbe durch Einwirkung von Anilin auf Benzhydroximsäurechlorid,

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown N . OH\end{matrix},$$

dargestellt. Das Benzhydroximsäurechlorid wird in ätherischer Lösung mit der zweifachen molekularen Menge Anilin zusammengebracht. Nach etwa ½ Stunde filtrirt man vom gebildeten salzsauren Anilin ab, verjagt den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Man erhält lange weisse Nadeln, die den Schmp. 134—135° zeigen. Zur Darstellung des Dinitrophenyläthers arbeitet man folgendermaassen: Eine absolut alkoholische Lösung von Benzenylanilidoxim wird mit der äquimolekularen Menge Natriumalkoholat vermischt und dazu die concentrirte Lösung des Dinitrochlorbenzols unter guter Kühlung zugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine dicke, gelbe Krystallkruste ab, die man aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält hierbei 2 verschiedene Körper, einen leicht löslichen, gelben und einen schwer löslichen, weissen. Aus heissem Alkohol bildet der erstere lang gestreckte, orangefarbene Prismen vom Schmp. 150°, der letztere lange, quadratische Prismen, die den Schmp. 173° zeigen.

Die gelbe Verbindung ist der erwartete Dinitrophenyläther.

0.1075 g Sbst.: 0.267 g CO_2, 0.04 g H_2O.
0.100 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{19}H_{14}N_4O_3$. Ber. C 62.4. H 3.8, N 14.8.
Gef. » 62.5, » 4.0, » 14.9.

In der weissen Substanz muss ein Umwandlungsproduct des Dinitrochlorbenzols vorliegen; die Analyse desselben stimmt auf ein Nitrodiäthoxybenzol, $(C_2H_5O)_2C_6H_3 . NO_2$.

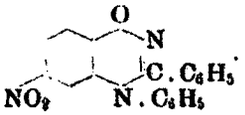
[1]) Diese Berichte 19, 1669.

0.100 g Sbst.: 0.212 g CO_2, 0.047 g H_2O.
0.100 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{10}H_{13}O_4N$. Ber. C 56.87, H 6.11, N 6.63.
Gef. » 56.90, » 5.32, » 6.8.

Der Untersuchung dieser Verbindung sind wir nicht näher getreten; sonderbar erscheint es, dass der Körper bei der Bildung der übrigen Dinitrophenyläther nicht beobachtet werden konnte.

3.4-Diphenyl-6-nitro-2.4-Δ^2-benzazoxazin,



Der soeben beschriebene Dinitrophenyläther des Benzenylanilidoxims wurde mit alkoholischem Kali erwärmt; die Flüssigkeit färbte sich zunächst unter Lösung desselben intensiv braunroth und wurde nach einiger Zeit wieder heller unter Abscheidung eines gelben krystallinischen Körpers. Aus heissem Chloroform konnte die neue Verbindung in gut ausgebildeten, bernsteingelben, rhombischen Prismen erhalten werden, die den Schmp. 168° besitzen.

0.1876 g Sbst.: 0.474 g CO_2, 0.066 g H_2O.
0.100 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{19}H_{13}N_3O_3$. Ber. C 68.7, H 4.2, N 12.65.
Gef. » 68.65, » 4.0, » 12.8.

In der Reactionsflüssigkeit lässt sich Kaliumnitrit in grosser Menge nachweisen; die Abspaltung der salpetrigen Säure geht hier viel glatter und leichter vor sich, als beim einfachen Amidoximderivat.

Blaufärbung tritt, weil das saure Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzt ist, nicht auf, verschiedene Modificationen konnten nicht beobachtet werden.

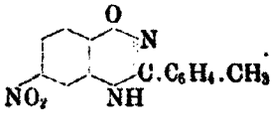
Dinitrophenyl-*p*-tolenylamidoxim,
$CH_3 . C_6H_4 . C(NH_2) : N . O . C_6H_3(NO_2)_2$.

Aequimolekulare Mengen Tolenylamidoxim und Dinitrochlorbenzol werden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösungen mit der berechneten Menge Natriumalkoholat unter Kühlung zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbt sich tiefroth; nach einiger Zeit wird sie hellgelb und scheidet einen gelben, glänzenden Krystallbrei aus. Der in Alkohol ziemlich schwer lösliche Körper wird aus diesem Lösungsmittel in schwefelgelben, hexagonalen Prismen vom Schmp. 174° erhalten.

0.192 g Sbst.: 16.7 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{14}H_{12}N_3O_5$. Ber. N 17.7. Gef. N 17.83.

3-*p*-Tolyl-6-nitro-2.4-Δ^2-benzazoxazin, $C_{14}H_{11}N_3O_3$,



Der Dinitrophenyläther des Tolenylamidoxims wird mit Alkohol und Kalilauge bis zur Siedetemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung dunkel schwarzblau färbt.

Die Reaction geht viel rascher und durchgreifender vor sich, als beim Benzenylamidoximderivat, besonders wenn etwas concentrirtere Kalilauge angewendet wird. Sobald Alles gelöst ist, versetzt man die erkaltete Lösung mit Salzsäure bis zum Farbenumschlag in Gelb; es scheidet sich dann ein rothbrauner krystallinischer Körper aus, der abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus heissem Chloroform umkrystallisirt wird. Man erhält dunkel orangerothe, rhombische Prismen und Tafeln, die bei 185° schmelzen.

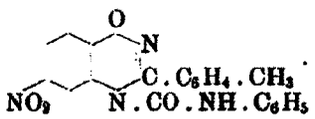
Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schwer löslich, sie wird von Chloroform und Aceton dagegen leicht aufgenommen. Mit Kalilauge erhält man eine schwarzblaue Lösung.

0.100 g Sbst.: 0.2297 g CO_2, 0.0395 g H_2O.

0.100 g Sbst: 14.5 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_3$. Ber. C 62.5, H 4.0, N 15.75.
Gef. » 62.6, » 3.9, » 15.85.

Carbanilidoderivat,



2 g Tolylnitrobenzazoxazin wurden mit der berechneten Menge Phenylcyanat mehrere Stunden in einem Reagensglas auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde eine rothbraune Krystallkruste erhalten, die mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Carbanilidoderivat bildet lange, schwefelgelbe, rhombische Nadeln, deren Schmp. bei 270° liegt.

0.100 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{21}H_{16}N_4O_4$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.55.

Der Körper ist schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzenylamidoxim,
$NO_2 . C_6H_4 . C(NH_2) : N . O . C_6H_3(NO_2)_2$.

Das *p*-Nitrobenzenylamidoxim wurde aus dem *p*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak dargestellt. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt erhielten wir es in nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 150°.

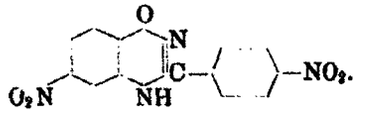
Die Combination des Amidoxims mit dem Dinitrochlorbenzol wurde in der üblichen Weise durchgeführt; man muss für gute Kühlung sorgen, da sonst leicht ein verunreinigtes Product entsteht.

Der als Krystallbrei abgeschiedene Dinitrophenyläther wurde aus heissem absolutem Alkohol in schwach gelb gefärbten, nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 240° erhalten.

0.100 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{13}H_9N_5O_7$. Ber. N 20.1. Gef. N 20.2.

3-*p*-Nitrophenyl-6-nitro-2.4-Δ^2-benzazoxazin,



Der oben beschriebene Dinitrophenyläther wurde mit Alkohol und Kalilauge erwärmt. Die resultirende dunkelblaue Lösung wurde filtrirt und angesäuert, wobei sie rothgelb wurde; beim Erkalten schieden sich rothbraune Krystalle ab, die von der Lauge getrennt und durch Ausfällen der heissen Aceton-Lösung mit Wasser und nochmaliges Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt wurden.

Die Verbindung bildet dunkelrothe Nadeln; sie hat den Schmp 126° und ist in Aether und Alkohol wenig, in heissem Aceton ziemlich leicht löslich.

0.100 g Sbst.: 16.9 ccm N (16°, 723 mm).

0.103 g Sbst.: 0.191 g CO_2, 0.0240 g H_2O.

$C_{13}H_8N_4O_5$. Ber. C 52.09, H 2.6, N 18.6.
Gef. » 51.85, » 2.6, » 18.53.

Dinitrophenyl-*p*-Nitrobenzenylanilidoxim,
$NO_2.C_6H_4.C(NH.C_6H_5):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$.

a) *p*-Nitrobenzenylanilidoxim. Eine ätherische Lösung von *p*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid wird mit einer ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin vermischt. Nach etwa ½ Stunde kann man vom salzsauren Anilin abfiltriren; man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um.

Das Anilidoxim bildet citronengelbe Nadeln vom Schmp. 183°.

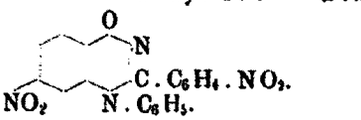
b) Dinitrophenyläther. Die Combination des Anilidoxims mit dem Dinitrochlorbenzol erfolgte unter guter Kühlung wie in den früheren Fällen. Man muss in stark concentrirter Lösung arbeiten, weil das Reactionsproduct sich sonst nur zum geringeren Theil abscheidet. Der als Krystallbrei erhaltene Dinitrophenyläther wird abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Er bildet dunkelorangerothe Prismen, die schwalbenschwanzartige

Endabgrenzungen zeigen und Zwillingsriefung in der Längsrichtung aufweisen. Schmp. 177°.

0.100 g Sbst.: 15.3 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{19}H_{13}N_5O_7$. Ber. N 16.6. Gef. N 16.67.

3-*p*-Nitrophenyl-6-Nitro-4-Phenyl-2.4-Δ^2-Benzazoxazin,



Der soeben beschriebene Dinitrophenyläther wurde in der Wärme mit alkoholischem Kali behandelt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand, aus der sich beim Erkalten ein gelber Körper abschied.

Die erhaltenen Krystalle wurden aus Chloroform umkrystallisirt und in Form orangegelber, hexagonaler Prismen vom Schmp. 182° erhalten.

In Alkohol und Aether sind sie schwer, in Chloroform und Ligroïn leichter löslich.

0.100 g Sbst.: 0.2215 g CO_2, 0.033 g H_2O.

0.100 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{19}H_{12}N_4O_5$. Ber. C 60.3, H 3.7, N 14.8.

Gef. » 60.4, » 3.66, » 14.68.

Dinitrophenyl-*m*-Nitrobenzenylamidoxim,

$NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$.

Das *m*-Nitrobenzenylamidoxim wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid dargestellt. Der Umsatz mit Dinitrochlorbenzol erfolgte wie in den früheren Beispielen.

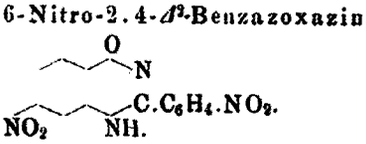
Der entstandene citronengelbe Krystallbrei wurde abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Daraus scheidet sich der Körper in langen, schwefelgelben, wahrscheinlich quadratischen Prismen vom Schmp. 222°, ab.

0.100 g Sbst.: 18.6 ccm (20°, 717 mm).

$C_{13}H_9N_5O_7$. Ber. N 20.1. Gef. N 20.5.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform und heissem Alkohol.

3-*m*-Nitrophenyl-6-Nitro-2.4-Δ^2-Benzazoxazin, $C_{13}H_8N_4O_5$,



Diese Verbindung ist aus dem soeben beschriebenen Dinitrophenyläther nach der allgemeinen Darstellungsmethode erhalten worden. Durch Krystallisation aus Aceton erhält man orangerothe, rhombische Prismen und Blättchen, die bei 118° schmelzen.

In Alkohol, Aether und Chloroform ist dieses Benzazoxazin fast unlöslich; mit alkoholischem Alkali giebt es eine dunkelblaue Lösung.

0.100 g Sbst.: 0.559 g CO_2, 0.0225 g H_2O.

0.100 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 723 mm).

$C_{13}H_8N_4O_5$. Ber. C 52.09, H 2.6, N 20.1.
Gef. » 51.8, » 2.56, » 20.02.

Dinitrophenyl-*m*-Nitrobenzenylanilidoxim,
$NO_2.C_6H_4.C(NH.C_6H_5):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$.

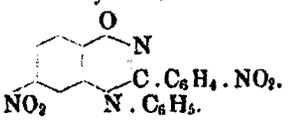
a) Metanitrobenzenylanilidoxim, $NO_2.C_6H_4.C(NH.C_6H_5):N.OH$. Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Anilin auf *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid in ätherischer Lösung gewonnen. Die Einzelheiten der Darstellung sind dieselben, wie sie sich bei der entsprechenden Paraverbindung angegeben finden. Aus Alkohol krystallisirt, bildet die Verbindung hellgelbe, nadelige Krystalle vom Schmp. 158°.

b) Dinitrophenyläther. Derselbe wird durch Combination des Anilidoxims mit Chlordinitrobenzol erhalten. Aus Eisessig krystallisirt er in citronengelben Blättchen vom Schmp. 162°. Alkohol, Aether und Chloroform lösen ihn nicht oder kaum; von Aceton und Eisessig wird er aufgenommen.

0.100 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{19}H_{13}N_5O_7$. Ber. N 16.67. Gef. N 16.72.

3-*m*-Nitrophenyl-4-Phenyl-6-Nitro-2.4-Δ^2-Benzazoxazin,



Das Dinitrophenyl-*m*-Nitrobenzenylamidoxim verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali in diese Verbindung, die sich aus der rothbraunen Lösung beim Erkalten als gelbes Krystallpulver absetzt. Krystallisirt man dasselbe aus Chloroform um, so entstehen gelbe, blättrige Krystallaggregate, die in Alkohol und Aether schwer löslich sind und bei 189° schmelzen.

0.100 g Sbst.: 0.221 g CO_2, 0.0331 g H_2O.

0.100 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{19}H_{12}N_4O_5$. Ber. C 60.3, H 2.66, N 14.8.
Gef. » 60.27, » 2.7, » 14.68.

Benzenylbenzylamidoxim, $C_6H_5.C(NH.CH_2.C_6H_5):N.OH$.

Eine absolut ätherische Lösung von Benzhydroximsäurechlorid wird mit einer ebensolchen der doppelten molekularen Menge von Benzylamin versetzt. Durch die Ausscheidung des salzsauren Benzyl-

amins erstarrt die Flüssigkeit zu einer teigigen Masse. Hierzu wird, um das Benzenylbenzylamidoxim zu extrahiren, eine grössere Quantität *trocknen* Aethers zugegeben und abfiltrirt. Nach der Verdunstung des Aethers bleibt eine grünlich-weisse Krystallmasse zurück, die man aus Alkohol umkrystallisiren kann. Man erhält weisse Blättchen vom Schmp. 120°; dieselben sind in Alkohol und Aether leicht löslich und stellen das erwartete Benzenylbenzylamidoxim dar.

0.100 g Sbst.: 20.6 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. N 22.3. Gef. N 22.32.

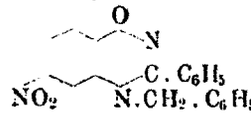
Dinitrophenylbenzenylbenzylamidoxim,
$C_6H_5 . C(NH . CH_2 . C_6H_5) : N . O . C_6H_3(NO_2)_2$.

Vermischt man alkoholische Lösungen der molekularen Mengen des beschriebenen Benzenylbenzylamidoxims, von Chlordinitrobenzol und von Natriumalkoholat, so tritt eine tiefrothe Färbung auf und es scheidet sich nach kurzer Zeit eine gelbe Krystallmasse ab, die abfiltrirt und aus viel Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält lange, büschelig angeordnete, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 130°, die in Aether, Alkohol und Chloroform löslich sind.

0.100 g Sbst.: 12.9 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_5$. Ber. N 14.11. Gef. N 13.99.

3-Phenyl-4-Benzyl-2.4-Δ^2-Benzazoxazin,



Der Dinitrophenyläther des Benzenylbenzylamidoxims wird mit Alkohol und Kalilauge bis zur Siedetemperatur erwärmt.

Die Reaction zeigt dieselben Erscheinungen wie die analoge Anilidoximreaction. Aus der braunrothen Lösung scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper aus, den man abfiltrirt. Wird er aus Alkohol umkrystallisirt, so stellt er grünlich-gelbe, lange Nadeln dar, die den Schmp. 136° zeigen.

Die Reaction erfolgt noch leichter, als bei den Dinitrophenyläthern der Anilidoxime.

Die Verbindung ist in Aether unlöslich; von Alkohol, Chloroform und Ligroïn wird sie leicht aufgenommen.

0.100 g Sbst.: 0.254 g CO_2, 0.037 g H_2O.

0.100 g Sbst.: 11.5 ccm (20°, 721 mm).

$C_{20}H_{15}N_3O_3$. Ber. C 69.5, H 4.15, N 12.2.
Gef. » 69.35, » 4.1, » 12.4.

Zürich, Universitätslaboratorium, October 1899.

420. Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva: Ueber die Bereitung ammoniakalischer Cuprolösung mit Hydroxylamin zum Nachweise des Acetylens.

[Vorgetragen in der Sitzung der chemisch-mineralog. Fachsection des kgl. ungar. Naturwissenschaftlichen Vereins.]

(Eingegangen am 2. October.)

Bereits Lossen[1]) machte die Beobachtung, dass ammoniakalische Cuprisulfatlösungen durch Hydroxylamin, in Folge der reducirenden Wirkung der letzteren, entfärbt werden. Gestützt auf diese Thatsache, stellte ich mir — ohne Feststellung des Gewichtsverhältnisses der in Anwendung kommenden Verbindungen — solche ammoniakalische Cuprolösungen her, welche ich, eben ihrer Farblosigkeit wegen, zum Nachweise des Acetylens zweckmässig verwenden konnte. Nachdem es aber vorkam, dass die Farbe des Cuproacetylens nicht immer gleich war, schien es nothwendig, das Verhältniss der zu vermischenden Bestandtheile zu ermitteln, damit die Lösungen auch für die geringsten Acetylenspuren genügend empfindlich und die Cuproacetylenniederschläge immer von gleich nuancirter und lebendiger Farbe seien.

Die Güte des Reagens hängt von der Menge des Ammoniaks und des Hydroxylamins ab. Ist nur so viel Ammoniak zugegen, dass sich das Cuprisalz eben auflöst, und die Menge des Hydroxylamins nicht grösser, als eben zur Vollendung der Reduction genügt, so entstehen durch Acetylen erst gelblichbraune, späterhin grünliche Niederschläge. Ist dagegen zu viel Ammoniak vorhanden, so ist auch verhältnissmässig mehr Hydroxylamin zur Reduction erforderlich, und es sind — was noch unangenehmer ist — die Acetylenniederschläge nicht von lebendig kirschrother Farbe, sondern variiren zwischen einem lichten und dunklen Ziegelroth. — Im Allgemeinen muss 2.5- bis 3.5-mal so viel Ammoniak in der Lösung enthalten sein, als zur vollständigen Auflösung des Cuprisalzes genügt, während an Hydroxylamin das 15—18-Fache erforderlich ist, als zur Reduction der Cupriverbindung nöthig wäre. — Ist zu wenig Ammoniak vorhanden, so erscheint an der Oberfläche der Lösung ein lichtgelber, pulvriger Körper (wahrscheinlich Kupfersuboxyd oder Cuprohydroxyd), welcher aber die Brauchbarkeit des Reagens nicht stört.

Ich verwandte zur Bereitung der Lösungen nur Cuprichlorid (Gehalt an wasserfreiem Kupferchlorid 75.71 pCt.), Cuprinitrat (Gehalt an wasserfreiem $Cu(NO_3)_2$ 68.46 pCt.) und krystallisirtes Cuprisulfat. Selbstverständlich ist jedwedes Cuprisalz, diesen ähnlich, reducirbar. Am lebhaftesten kirschroth gefärbte Niederschläge entstehen mit den

[1]) Ann. d. Chem., Supplementband VI, 236.

aus Cuprinitrat bereiteten Lösungen, weshalb diese zur Demonstration am meisten geeignet sind; doch ist zu bemerken, dass das mit ihrer Hülfe abgeschiedene Cuproacetylen nicht am beständigsten ist.

Für je 50 ccm Lösung sind zu nehmen[1]):

I. 0.75 g Cuprichlorid ($CuCl_2$, $3\,H_2O$), 1.5 g Ammoniumchlorid, 3 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21 pCt. NH_3), 2.5 g Hydroxylaminchlorhydrat.

II. 1 g Cuprinitrat ($Cu(NO_3)_2$, $5\,H_2O$), 4 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21 pCt. NH_3), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

III. 1 g krystallisirtes Cuprisulfat, 4 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21 pCt. NH_3), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

Man löst das Cuprisalz in einem 50 ccm-Kölbchen in wenig Wasser, tröpfelt das Ammoniumhydroxyd zu und fügt alsdann das salzsaure Hydroxylamin hinzu, schüttelt durch und füllt sofort mit Wasser auf 50 ccm auf. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung entfärbt. Die mit Kupferchlorid bereiteten Lösungen sind ein wenig trübe, im Uebrigen aber ganz farblos; ohne Ammoniumchlorid sind sie noch trüber. Das bei der Reduction sich entwickelnde Gas erkannte ich als Stickstoff; in einigen Fällen aber zeigte sich ein braunrothes Gas über den Lösungen, beweisend, dass auch Stickoxyd als Zersetzungsproduct auftreten kann; Stickoxydul-Entwickelung konnte ich nicht beobachten.

Berechnet man die Molekulargewichte der einzelnen Bestandtheile auf ein Molekulargewicht wasserfreies Cuprisalz, so ergiebt sich für die empfindlichsten Lösungen folgendes Verhältniss:

$$CuCl_2 : 6(H_4N)Cl : 8\,NH_3 : 8(NH_2 . OH) . HCl.$$
$$Cu(NO_3)_2 : 12\,NH_3 : 12\,(NH_2 . OH) . HCl.$$
$$CuSO_4 : 12\,NH_3 : 12(NH_2 . OH) . HCl.$$

Die Lösungen sind 1—2, auch 3 Tage lang sehr gut brauchbar. Am vierten Tage beginnt sich ihre Empfindlichkeit zu schwächen; von Tag zu Tag erzeugen sie lichtere ziegelrothe Niederschläge, obwohl die Lösungen beiläufig 14 Tage lang farblos bleiben. Nach dieser Zeit geht das Kupfer von der Cuproreihe rasch wieder in die Cupristufe über.

Mit diesen Lösungen lässt sich der Acetylengehalt des Leuchtgases in sehr augenfälliger Weise demonstriren, wenn man einige Cubikcentimeter des Reagens in einen Stöpselcylinder von 500 ccm Inhalt giebt und hierauf so lange Leuchtgas darüber leitet, bis die Farbe des Reagens in Rosa umschlägt, jetzt schliesst und das Gas mit dem Reagens gut durchschüttelt. Sofort entsteht ein prächtig rother Niederschlag. Vom Acetylengehalt des Leuchtgases kann man sich in einigen Augenblicken auch so überzeugen, dass man in einer

[1]) Es genügt, die Salze auf der Handwaage zu wägen.

Kugelröhre über Baumwolle oder Glaswolle, welche mit einem dieser Reagentien befeuchtet wurde, Leuchtgas hinwegstreichen lässt.

Vom didactischen Standpunkte aus scheint es beachtenswerth, dass die Ueberführung des Kupfers aus der Cupri- in die Cupro-Stufe und umgekehrt, durch Hydroxylamin in ausserordentlich kurzer Zeit möglich ist. — Jetzt ist an der Reihe zu entscheiden, ob die von mir mit Acetylen dargestellten verschiedenfarbigen Niederschläge in ihrer Zusammensetzung mit jenen übereinstimmen, die wir bisher in der Litteratur beschrieben finden.

421. Hugo Schiff: Amygdalinamidoxim.

(Eingegangen am 12. October.)

Vor längerer Zeit[1]) habe ich nachgewiesen, dass das Amygdalin nicht als Amid, sondern als Nitril der Amygdalinsäure zu betrachten ist, und habe damals für das Glycosid die Formel

$$(C_{12}H_{21}O_{10}) . O . CH<\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}$$

entwickelt. Die damals mir selbst wenig Vertrauen einflössende Annahme einer Vereinigung von zwei Glycosemolekülen ist erst in den letzten Jahren von E. Fischer[2]) aufgeklärt worden, welcher zeigte, dass das Amygdalin ein Maltosid ist und dass durch Abtrennung eines Glycosemoleküls das wirkliche Glycosid des Mandelsäurenitrils erhalten werden kann. Bezüglich des Nitrilantheils hat die Amygdalinformel bereits vor längerer Zeit eine weitere Bestätigung durch M. Fileti[3]) erfahren, welcher aus Amygdalin durch Hydrogenirung des Cyans Phenäthylamin erhielt.

Gelegentlich von Untersuchungen über Amidoxime, welche zugleich mit meinen Untersuchungen über die Biuretreaction und mit einer Controverse über die Constitution des Hydroxyloxamids[4]) im Zusammenhang stehen, habe ich das Verhalten einer Anzahl von Amidoximen studirt und bei dieser Gelegenheit auch das Amidoxim des Amygdalins erhalten.

Aequimolekulare Mengen von Amygdalin, Natriumcarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat werden in sehr wenig Wasser gelöst und Alkohol zugefügt. Nach 2—3 Tagen scheidet sich ein Theil der

[1]) Zeitschr. für Chem. 1869, 708. [2]) Diese Berichte 28, 1508.
[3]) Gazz. chim. ital. 1878, 446. [4]) Vgl. Ann. d. Chem. 299, 258, Fussnote.

neuen Verbindung als weisse Krystallmasse ab. Eine weitere Menge krystallisirt bei allmählichem Eindunsten der Mutterlauge im Exsiccator. Schliesslich bleibt eine syrupöse Flüssigkeit, welche zu einer farblosen glasartigen Masse eintrocknet. Durch Lösen in verdünntem Alkohol wird der Rest des Chlornatriums abgeschieden. Die Lösung trocknet aber wieder glasartig ein und etwa die Hälfte des Amidoxims wurde nur in dieser Form erhalten.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$$(C_{12}H_{21}O_{10}).O.CH\begin{cases}C_6H_5\\ C{=}N.OH\\ NH_2\end{cases} + 3\,H_2O.$$

Wasserverlust bei 95—100°: gefunden 9.98 pCt., berechnet 9.93 pCt.

Dasselbe Präparat enthielt nach zweitägigem Stehen im Exsiccator nur noch 8.45 pCt. Wasser. Für $2^1/_2\,H_2O$ berechnet 8.41 pCt.

Nach weiteren zwei Tagen in der Luftleere über Schwefelsäure enthielt das Präparat noch 6.85 pCt. Wasser. Für $2\,H_2O$ berechnet 6.85 pCt.

Das amorphe Präparat verliert in der trocknen Luftleere das Wasser etwas rascher. Nach 2 Tagen bei 95—100° getrocknet verlor es noch 5.5 pCt. Wasser. Für $1^1/_2\,H_2O$ berechnet sich 5.2 pCt.

Beim Trocknen darf die Temperatur von 105° nicht überschritten werden, da sonst leicht Gelbfärbung eintritt.

Stickstoff wurde gefunden:

in der wasserfreien krystallisirten Verbindung	5.63	pCt.
» » » glasartigen »	5.98	»
berechnet	5.72	»
Wasserfreies Amygdalin enthält	3.06	»

Amygdalinamidoxim ist in Wasser reichlich löslich, weniger in wässrigem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, in Benzol und in Chloroform. Der Geschmack ist kaum mehr bitter. Im Schmelzröhrchen bläht sich die wasserhaltige Substanz gegen 115° unter Wasserverlust auf. Die wasserfreie Substanz bildet bei 135—140° eine wachsartige gelbliche Masse, welche sich erst gegen 160° unter Aufblähung, aber ohne deutlichen Schmelzpunkt, zersetzt. Bei 175—180° hinterbleibt eine schwarze, harzige Masse. — Das Amidoxim zersetzt sich auch schon beim Kochen der wässrigen Lösung. Mit wenig Kupfersulfat und Kali entsteht in der Lösung ein grüner, flockiger Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Kali mit grüngelber Farbe löst. Es verhält sich also hier wie andere Amidoxime, welche, der Gruppe $.C\begin{cases}N.OH\\ NH_2\end{cases}$ benachbart, weder ein Hydroxyl, noch ein Carboxyl enthalten.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amidoxim ohne sich zu färben, während sie Amygdalin bekanntlich mit tief rosenrother Farbe löst[1]).

Amygdalinamidoxim ist stärker linksdrehend, als seine Stammsubstanz. Es wurden folgende Werthe für das krystallisirte (I) und für das glasige (II) Präparat gefunden:

	pCt.	$d^{15°}$	l	α_D	$[\alpha]_D$
I.	3.64	1.015	200 mm	— 5.33°	— 72.2
II.	2.72	1.009	200 »	— 3.86°	— 70.2

Drei Präparate von Amygdalin, welche zur Darstellung des Amidoxims gedient hatten, ergaben folgende Drehungen und Schmelzpunkte (wasserfrei):

pCt.	$d^{17°}$	l	α_D	$[\alpha]_D$	Schmp.[2])
3.883	1.012	100	— 1.616°	— 41.1	214°
4.000	1.013	200	— 3.233°	— 39.9	213°
5.120	1.017	200	— 4.150°	— 39.8	216°

In der Literatur findet sich nach Bouchardat's Bestimmung[3]) $[\alpha]_D$ für Amygdalin mit $-35.51°$ aufgeführt. Es liegt hier aber eine Verwechselung vor. Bouchardat's Angabe bezieht sich nämlich auf $[\alpha]_r$, während sich aus seiner Bestimmung von α_j für weisses Licht und Uebergangsfarbe, welches nahezu unserem α_D entspricht, sich für $[\alpha]_D$ -41.96 berechnet, allerdings für eine Concentration von 10.08 pCt.

Bouchardat's Angaben über das Drehungsvermögen des Amygdalins und der Amygdalinsäure sind in der Literatur der letzten vierzig Jahre fast völlig der Vergessenheit anheim gefallen; ich stelle daher seine Angaben und die von mir daraus berechneten Werthe hier kurz tabellarisch zusammen; α_j wie oben angegeben, α_r bei Einschaltung eines rothen Glases beobachtet:

---

[1]) Die Rothfärbung des Amygdalins mit concentrirter Schwefelsäure ist eigentlich eine specifische Reaction des Mandelsäurenitrils, welches letztere sich damit prachtvoll scharlachroth färbt. Diese Färbung tritt weder mit Amygdalinsäure, noch mit Mandelsäure, Benzonitril oder Benzylcyanid auf, welch' letzteres vom Mandelsäurenitril nur um das benachbarte Hydroxyl differirt. Die Reaction ist aber auch an den aromatischen Kern gebunden, denn das analog constituirte Milchsäurenitril, $CH_3 . CH{<}^{OH}_{CN}$, giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung. Nitrilfreies Bittermandelöl färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nur gelb.

[2]) Die in der Literatur sich findenden Angaben über den Schmelzpunkt des Amygdalins (meist etwa 200°) sind viel zu niedrig.

[3]) Bouchardat, Compt. rend. 19, 1175 (1844).

	pCt.	d	l	α_j	α_r
Amygdalin	10.078	1.02736	299.2	— 13°	— 11°
Amygdalinsäure . . .	27.778	1.08369	500	(— 78.3°)	— 60°
Amygdalinsaures Calcium	12.280	1.02676	500	— 34°	— 26.25°
Amygdalinsaures Zink .	19.355	1.03380	500	— 51°	— 40.50°

Aus den angegebenen Drehungen habe ich berechnet:

	$(\alpha)_j$	$(\alpha)_r$	
Amygdalin	— 41.96	— 35.51	
Amygdalinsäure	(— 52.0)	— 39.86	(40.19 Bouchardat)
Amygdalinsaures Calcium . .	— 53.93	— 41.63	(41.24 Bouchardat)
Amygdalinsaures Zink . . .	— 50.98	— 40.48	

Die eingeklammerten Werthe α_j und $(\alpha)_j$ für Amygdalinsäure sind nach einer Angabe von Bouchardat berechnet, wonach α_r nahezu $^{93}/_{30} \times \alpha_j$ entspricht. Hiernach berechnet aber Bouchardat α_r für Amygdalin zu — 10.30°, während es richtig nur — 9.97° (gefunden 11°) beträgt. Es ist noch hinzuzufügen, dass das Baryumsalz und Ammoniumsalz der Amygdalinsäure dasselbe Drehungsvermögen zeigen, wie die Säure, und dass das Drehungsvermögen der Lösungen der Amygdalinsäure und ihres Zinksalzes ihrer Concentration proportional sind.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen waren mit Amygdalinamidoxim nicht ausführbar, da sich kein hierzu geeignetes Lösungsmittel fand und die wässrige Lösung beim Kochen sich zu zersetzen beginnt. Es löst sich aber, wie auch das Amygdalin selbst, gut in Phenol, und diese Lösungen konnten zur vergleichenden Kryoskopie der beiden entwässerten Substanzen benutzt werden:

	pCt.	Erniedr.	M gef.	M ber.
Amidoxim	2.634	0.40°	462	490.
Amygdalin	3.190	0.55°	410	457.

In Aether, Benzol oder Aceton (alle wasserfrei) sind beide Verbindungen auch beim Kochpunkte nur sehr wenig löslich; etwas mehr in kochendem absolutem Alkohol, woraus Amygdalin beim Erkalten in glänzenden Schuppen krystallisirt.

Florenz, Universitätslaboratorium.

422. P. Walden: Ueber die Spaltung racemischer Verbindungen in ihre activen Bestandtheile.

(Eingegangen am 7. October.)

In dem letzten, soeben eingetroffenen Hefte der Berichte findet sich eine originelle Studie von Marckwald und Alex Mc. Kenzie[1]), welche mein besonderes Interesse noch dadurch erregte, dass ich durch Versuche, die vor längerer Zeit angestellt wurden, dem gleichen Ziele zustrebte, das heisst unter Zugrundelegung desselben Princips, wie die beiden obigen Forscher, eine neue bezw. abgeänderte »Methode der Spaltung racemischer (inactiver) Verbindungen in die activen Bestandtheile« aufzufinden mich anschickte. Den äusseren Anstoss zu solchen Versuchen gab die weitere Verfolgung der Versuche über stereoisomere Chlorbrombernsteinsäuren[2]) und eine Ansicht J. H. van't Hoff's[3]) wonach »bei asymmetrischen Versuchsbedingungen, bei Umwandlungen z. B. die durch die Wirkung des rechts oder links cirkularpolarisirten Lichtes stattfinden oder durch active Verbindungen veranlasst werden, vielleicht sogar in activen Lösungsmitteln« eine directe Bildung activer Körper vor sich gehen könnte. Neben den angeführten Versuchen zur Prüfung dieser Idee habe ich noch unlängst[4]) weitere Versuche beschrieben, welche bezweckten, eine Umwandlung der inactiven Chlorbernsteinsäure durch Alkali (in *l*-amylalkoholischer Lösung) in active Aepfelsäure zu realisiren. Sowohl der erste Fall, wo die Erzeugung eines activen Kohlenstoffs unter Zuhülfenahme der *d*-Chlorbernsteinsäure (oder ihres flüssigen Chlorids) beabsichtigt ward, als auch die zweite Methode (in der Lösung des *l*-Amylalkohols), als auch die von Boyd[5]) versuchte Methode unter Anwendung der Magnetrotation haben nur negative Ergebnisse geliefert.

Daneben habe ich jedoch seinerzeit auch Versuche unternommen, welche durch die nachfolgenden Ueberlegungen bestimmt wurden: Da durch Ostwald's[6]) und meine[7]) zahlreichen Messungen an racemischen und optisch-activen Säuren die Gleichheit der Affinitätsgrössen nachgewiesen war, da ferner durch Marckwald und Chwolles[8]) dieselbe Thatsache in anderer Weise endgültig bestätigt wurde, da durch meine[9]) Versuche über die Darstellung der *l*-Amyl-

[1]) Diese Berichte 32, 2130. [2]) Diese Berichte 30, 2883 (1897).
[3]) Lagerung der Atome (1894) 30. [4]) Diese Berichte 32, 1845.
[5]) Landolt, optisches Drehungsvermögen (1898) 111.
[6]) Zeitschr. phys. Chem. 3, 370 ff.
[7]) Diese Berichte 29, 1698 ff.
[8]) Diese Berichte 31, 783, cf. Zeitschr. phys. Chem. 28, 748.
[9]) Zeitschr. phys. Chem. 15, 647, 20, 384 ff., 20, 576, 17, 731; Journ. d. russ.-phys.-chem. Ges. 30, 780 ff.

ester der racemischen Säuren (z. B. Traubensäure, *i*-Aepfelsäure, *i*-Mandelsäure, *i*-Chlor- und Brom-Bernsteinsäure, *i*-α-Brombuttersäure u. A.) nachgewiesen war, das beim Ueberschuss des activen Alkohols und genügend lange andauernder Einwirkung der *l*-Amylester der inactiven Säuren entsteht, so verblieb nur die Möglichkeit, durch Anwendung eines asymmetrischen Mediums und durch unvollkommene Einwirkung unter Verwendung der etwaigen verschiedenen Reactionsgeschwindigkeit der verschiedenen Antipoden eine Trennung der inactiven (racemischen) Verbindung zu probiren.

Zur Verwirklichung dieser Reaction wählte ich als actives asymmetrisches Medium, innerhalb dessen und unter dessen Mitwirkung der auswählende Vorgang stattfinden sollte, den activen *l*-Amylalkohol, bezw. das active Amyljodid, wobei die activen Ester der fraglichen Säuren sich bilden mussten.

Die eine Versuchsreihe ging vom α-Brompropionsäurebromid, $CH_3CHBr.COBr$, aus: 42 g desselben wurden mit einem halben Mol.-Gew. (= 10 g) *l*-Amylalkohol zur Einwirkung gebracht, wobei der Verlauf durch Kaltwasserkühlung verlangsamt wurde. Nach dem Stehenlassen der Flüssigkeit während ½ Stunde an der Luft wurde dieselbe mit kaltem Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel mit Pottasche getrocknet. Beim Fractioniren des Esters im Vacuum wurden erhalten: 14 g $CH_3.CHBr.COO$-*l*-C_5H_{11}, Sdp. 115 — 120° (uncorr.) bei ca. 20 — 25 mm, $l = 100$, $\alpha_D = +3.20$. Würde dieselbe Reaction, statt mit ½ Mol.-Gew., mit 4 Mol.-Gew. *l*-Amylalkohol und bei andauernder Einwirkung des Bromids durchgeführt, so resultirte ein Ester, der im 100 mm-Rohr $\alpha_D = +2.99°$ ergab.

Demnach besitzt der nach dem ersten Verfahren gewonnene Ester eine höhere Activität, was so gedeutet werden könnte, dass er aus einem Gemisch des racemischen Esters und (einer kleinen Menge) des Esters der *d*-Brompropionsäure sich zusammensetzt.

Eine Verarbeitung dieses Esters auf Derivate mit höherer Drehung unterblieb, da durch vorangegangene Versuche, welche einen Ersatz des Broms am activen Kohlenstoff durch aromatische Radicale bezweckten, der Verlust der Activität nachgewiesen worden war.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde actives Amyljodid angewandt.

20 g Methylbernsteinsäure, $CH_3.\underset{\displaystyle CH_2.COOH}{\overset{\displaystyle CH}{\vert}}.COOH$, wurden in das Silbersalz übergeführt; nach dem Trocknen desselben wurde der gelbe Niederschlag mit einem Gemisch von 20 g activen Amyljodids (theoretisch sollten 60 g genommen werden) und 30 g absoluten Aethers übergossen und im Wasserbad, am Rückflusskühler 2 Stunden vor-

sichtig erhitzt. Bei der Aufarbeitung der Reactionsmasse und nach dem Fractioniren des Rohproducts wurden 9 g des bei 180° (uncorr.) und ca. 28 mm Druck siedenden Methylbernsteinsäure-*l*-amylesters erhalten, welcher im 100 mm-Rohr eine Drehung von $\alpha_D = +1.50^0$ gab.

Wurde derselbe Ester aus 6 g Säure und 15 g *l*-Amylalkohol durch Einleiten von Salzsäuregas bereitet, so resultirten 12 g Ester mit dem Siedepunkt 178° bei ca. 28 mm, welcher für l = 100 mm eine Ablenkung von $\alpha_D = +3.50^0$ lieferte.

Hiernach hat das erste Verfahren einen Ester mit kaum der halben Activität entstehen lassen; nach den bisherigen Erfahrungen konnte vermuthet werden, dass bei der Anwendung des Salzsäuregases eine theilweise Racemisirung auftreten und die Anwendung der ersten Reaction (Jodid und Silbersalz) eher einen glatten Verlauf, ohne Einbusse der Activität, ergeben würde. Es erscheint daher wohl berechtigt, die Annahme einer eingetretenen Racemisirung bei der beschriebenen Reaction auszuschliessen, — dann verbleibt aber nur die weitere Möglichkeit, jenen Ester [$\alpha_D = +1.50^0$] als ein Gemisch anzusehen, das in der Hauptmenge aus dem *l*-Amylester der racemischen Säure [$\alpha_D = +3.50^0$] und in geringer Menge aus dem *l*-Amylester der *l*-Methylbernsteinsäure besteht. Diese Annahme schien eine Bestätigung zu erfahren in dem Umstande, dass der mit 10 g Aetzkali verseifte Ester [$\alpha_D = +1.50^0$], nach dem Entfernen des *l*-Amylalkohols durch absoluten Aether, in alkalischer Lösung eine schwache Linksdrehung zeigte:

c betrug ca. 17, l = 100, $\alpha_D = -0.15^0$, $[\alpha]_D$ = ca. -1^0.

Die angeführten Versuche können natürlich nur den Werth von vorläufigen, zu Orientirungszwecken unternommenen Beobachtungen beanspruchen; sie schienen mir seinerzeit ausreichend zu sein, um die Möglichkeit der beabsichtigten Spaltung wahrscheinlich erscheinen zu lassen. Andererseits deuteten sie mir jedoch darauf hin, dass sie schwerlich zu einer praktischen Methode führen würden, einer Methode, die neben den drei klassischen Pasteur'schen Methoden allgemeinere Anwendung finden könnte. In Folge dessen habe ich die weitere Verfolgung oder Erweiterung des Verfahrens unterlassen gehabt.

Durch die vorliegende kurze Mittheilung beabsichtige ich keineswegs, den Werth oder die Selbstständigkeit der Beobachtungen von Marckwald und Mc. Kenzie zu beanstanden oder gar irgend welche Prioritätsansprüche geltend zu machen; im Gegentheil gereichte es mir zur aufrichtigen Genugthuung, zu sehen, dass die seiner Zeit mich interessirende Frage, von autoritativer Seite und unabhängig, einer praktischen Lösung näher gebracht worden ist; indem ich meinerseits

auf eine Wiederaufnahme meiner Versuche Verzicht leiste, hoffe ich, einer ungestörten, einheitlichen und ersprieslichen Durcharbeitung dieses Problems durch die genannten Forscher von mir aus keine Hemmnisse in den Weg gestellt zu haben.

Riga, Polytechnicum, 21. September / 3. October 1899.

423. P. Walden: Ueber das Verhalten der *l*-Apfelsäure beim Erhitzen.

(Eingegangen am 7. October.)

Die gewöhnliche, aus Vogelbeeren dargestellte *l*-Aepfelsäure ist in ihrem Verhalten beim Erhitzen schon so oft und eingehend studirt worden, dass es auf den ersten Blick überflüssig erscheinen könnte, diese Substanz noch einer hierauf bezüglichen Untersuchung zu unterziehen. Es gilt als ausgemachte Thatsache, dass die *l*-Aepfelsäure bei 100° ohne Veränderung getrocknet werden kann[1]), dass sie erst bei 120—140° Wasser verliert[2]), dass sie, längere Zeit bei 120—130° gehalten, in Fumarsäure übergeht[3]) u. s. w., — doch ist all' dies nur bedingungsweise richtig, indem unter denselben Bedingungen auch ganz andere und bisher unbekannte Anhydrisirungsproducte entstehen. Schon vor mehreren Jahren war es mir gelungen, aus der *l*-Aepfelsäure durch Erhitzen ein syrupartiges Product — mit dreimal so starker Linksdrehung, als das Ausgangsmaterial — zu erhalten, welches selbst bei vierjährigem (1894—1898) Stehen nicht krystallinisch-starr wurde; durch andere Untersuchungen absorbirt, liess ich damals die weitere Verfolgung dieser Producte liegen, bis im Vorjahre die bemerkenswerthe Arbeit von Aberson[4]) durch ihre tiefgehenden Schlussfolgerungen und die Gegenüberstellung der neuen Aepfelsäure mit der alten Vogelbeerensäure mich veranlasste, meine früheren Beobachtungen zu vervollständigen, bezw. zu Ende zu führen. Im Nachstehenden gebe ich die bisherigen Ergebnisse wieder.

I. Verhalten der Aepfelsäure bei 100° an der Luft.

Käufliche körnige Aepfelsäure wurde in einer Glasschale in kochendem Wassertrockenschrank während 24 Stunden erhitzt; hierbei tritt allmählich nach einander Schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit

[1]) S. z. B. diese Berichte 13, 620.

[2]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. organ. Chemie 5, 341, Supplem. 885; Beilstein, 1, 741.

[3]) Gmelin-Kraut, l. c., u. Beilstein, l. c.

und Uebergang dieser in einen weisslich werdenden Syrup ein. Eine der Schale entnommene Probe ergab bei der Polarisation folgende Werthe:

in Acetonlösung:

$t = 18^0$, $c = 11$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -3.95^0$, $[\alpha]_D = -18^0$.

Nach weiterem Erhitzen in kochendem Wassertrockenschrank, während 16 Stunden trat äusserlich keine Veränderung der weisslichen, zähflüssigen Masse ein und die Polarisation ergab nunmehr bei $t = 18^0$:

in Acetonlösung:

$c = 5.05$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.90^0$, $[\alpha]_D = -18.8^0$;

in Wasser:

$c = 5.0$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.40^0$, $[\alpha]_D = -14.0^0$.

Bei der Elementaranalyse wurde Folgendes erhalten:

$C_8H_{10}O_9$. Ber. C 38.40, H 4.00.

Gef. » 37.15, 37.12, » 4.12, 4.04 (die Substanz mit CuO gemischt).

Die Titration des kalt gelösten Productes gab für die oben polarisirte wässrige Lösung ($[\alpha]_D = -14.0^0$ und $c = 5$) auf je 10 ccm der Säurelösung, 40.5 ccm Barytwasser (wobei 6.68 ccm Barytwasser, 1 ccm normaler Salzsäure entsprachen). Die obige Formel, $C_8H_{10}O_9 = 250$, als das Symbol einer dreibasischen Säure aufgefasst, fordert 40.1 cmm Barytwasser (gef. 40.5). Hiernach ist eine Anhydrisirung der Aepfelsäure nach folgendem Schema eingetreten:

$$2\,HOOC.CH_2.CH(OH).COOH - H_2O = C_5H_7O_3(COOH)_3,$$

was durch die nachstehende Formel versinnbildlicht werden könnte

$$HOOC.CH_2.CH(OH).CO$$
$$\qquad\qquad >O$$
$$HOOC.CH_2.CH.COOH,$$

bezw.

$$HOOC.CH(OH).CH_2.CO$$
$$\qquad\qquad >O \qquad = C_8H_{10}O_9,\ M = 250.$$
$$HOOC.CH_2.CH.COOH$$

Auffallend ist die starke Drehungszunahme; während die *l*-Aepfelsäure in Acetonlösung $[\alpha]_D = -6.0^0$, in Wasser $[\alpha]_D = -1.2^0$ besitzt, weist die Anhydrosäure $[\alpha]_D = -18.8^0$, resp. $[\alpha]_D = -14.0^0$ auf. Bekanntlich bewirkt der Uebergang in Anhydrid oder Lacton ganz allgemein eine enorme Drehungsänderung[1]).

Veresterung der Anhydrosäure. 31.5 g der eben beschriebenen milchglasartigen Säure wurden in Methylalkohol (43 g) gelöst und in Eiswasser durch Salzsäuregas verestert; nach zwölfstündigem Stehen wurde überschüssiges Salzsäuregas durch einen Luftstrom entfernt, wobei in der Flüssigkeit Krystalle (A) sich ausschieden, die durch Filtration beseitigt wurden. Durch Destillation im Vacuum wurde der Methylalkohol nebst Wasser verjagt, alsdann

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 20, 570; 21, 383.

frischer Methylalkohol hinzugefügt und wiederum (in Eis) Salzsäuregas hindurchgeleitet; in gleicher Weise wie oben verarbeitet, resultirten 39 g eines bei 143—144° (b = ca. 25 mm) siedenden Esters, der im 100 mm-Rohr eine Linksdrehung $\alpha_D = -8.0°$ besass. Hiernach schien das Product nahezu reiner *l*-Aepfelsäuredimethylester zu sein; um denselben jedoch von etwaigen Beimengungen gänzlich zu befreien, wurde er in 60 g Chloroform gelöst und mit 30 g Acetylchlorid digerirt, — nach dem Waschen und Trocknen erhielt man beim Destilliren im Vacuum 43 g eines bei 151° (ca. 20 mm) siedenden Esters, der, bei l = 100 mm, $\alpha_D = -27.35°$ Linksdrehung aufwies, also wiederum mit dem *l*-Acetyläpfelsäuredimethylester[1]) übereinstimmte. Letztere Ansicht wurde auch durch die Ergebnisse der Elementaranalyse gestützt.

Hieraus ergiebt sich, dass 1. bei der Veresterung der obigen Anhydrosäure eine Aufspaltung stattfindet, sowie 2. bei der Anhydrisirung keine tiefgehende Aenderung eingetreten war, da die regenerirten Ester mit den entsprechenden Estern der *l*-Aepfelsäure identisch sind.

Der krystallinische Theil A, von dem oben kurz Erwähnung geschah, stellt eine gut krystallisirende Substanz dar von blättrigem Habitus und vom Schmelzpunkt 101—102°. Obzwar der letztere Umstand die Annahme nahelegte, dass wir den bei 102° schmelzenden Fumarsäuredimethylester vor uns haben, wies der äussere Habitus der Krystalle und noch mehr die Elementaranalyse das Irrthümliche dieser Annahme nach:

$C_{10}H_{12}O_8$. Ber. C 46.15, H 4.62.
Gef. » 46.29, » 4.98.

Die Formel $C_{10}H_{12}O_8$ lässt sich folgendermaassen auflösen:

$$C_{10}H_{12}O_8 = \begin{matrix} OC.CH_2.CH.COOCH_3 \\ O \\ CH_3OOC.CH.CH_2.CO \end{matrix} \quad O \quad .$$

Einen Ester derselben Zusammensetzung erhielt auch Aberson (loc. cit.) aus der Crassulaceenäpfelsäure, und zwar schmolz sein Ester bei derselben Temperatur = 102°.

Diesem Ester bin ich auch begegnet bei der Veresterung der Anhydrosäuren A und B (s. III) mittels des Silbersalzes und Jodmethyls: 50 g *l*-Aepfelsäure wurden ohne Vorsichtsmaassregeln im Vacuum durch Erhitzen im Oelbad bis auf 180° anhydrisirt; die restirende Masse (ca. 30 g) wurde in kaltem Wasser gelöst, vom Ungelösten (Fumarsäure) filtrirt, mit concentrirter Kalilauge alkalisch gemacht und während 2¼ Stunden erwärmt. Alsdann wurde die durch Salpetersäure neutralisirte Lösung mit Silbernitratlösung kalt gefällt, das ausgeschiedene Silbersalz mit Wasser, Methylalkohol und

[1]) Walden, Zeitschr. phys. Chem. 17, 248, 256.

Aether gewaschen und mit 50 g Aether und 62 g Jodmethyl am Rückflusskühler 1½ Stunden gekocht. Das vom Jodsilber getrennte Filtrat wurde fractionirt und lieferte a) eine erstarrende Fraction vom Schmp. 100—102°, und b) eine flüssige Fraction, Sdp. 104° bei ca. 15—20 mm.

Die Fraction a) wurde analysirt:

$C_{10}H_{12}O_8$[1]). Ber. C 46.15, H 4.62.
Gef. » 45.91, » 4.37.

In Aceton erwies sie sich als schwach linksdrehend:

$c = 6.4$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -0.25°$, $[\alpha]_D = -2°$.

Die Fraction b) stellte den Hauptantheil dar und gab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.
Gef. » 44.52, » 6.12.

Die Analyse erweist also, dass dieser flüssige Ester Aepfelsäuredimethylester, $\begin{matrix}CH(OH).COOCH_3\\ CH_2.COOCH_3\end{matrix}$, ist; im 100 mm-Rohr betrug seine Drehungsgrösse $\alpha_D = -8.25°$, was andererseits beweist, dass dieser Ester der gewöhnliche *l*-Aepfelsäuredimethylester ist, für den ich früher[2]) den Werth $\alpha_D = -8.45°$ ermittelte.

Rückverwandlung der Anhydrosäure in *l*-Aepfelsäure.

a) 9 g der obigen Anhydrosäure wurden mit 20 ccm Wasser versetzt, von einem geringen ungelösten Theil abfiltrirt und im Schiessrohr, während 3½ Stunden, von 115° beginnend, auf 125° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reactionsproduct in einer flachen Schale auf dem Wasserbad eingedampft, im Vacuumexsiccator getrocknet und alsdann polarisirt und analysirt.

$\begin{matrix}CH(OH).COOH\\ CH_2.COOH\end{matrix}$. Ber. C 35.82, H 4.48.
Gef. » 35.38, » 4.69.

Spec. Drehung:

in Wasser, $c = 20$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -0.80°$, $[\alpha]_D = -\frac{80}{40} = -2.0°$;

in Aceton, $c = 5$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -0.70°$, $[\alpha]_D = -7.0°$.

b) In einem anderen Versuch wurden 7 g derselben Anhydrosäure im Schiessrohr (im Oelbade) mit 25 ccm Wasser während 2 Stunden auf 135° erhitzt. Die getrocknete Säure gab bei der Elementaranalyse:

$C_4H_6O_5$. Ber. C 35.82, H 4.48.
Gef. » 35.47, » 4.43.

[1]) Für den bei derselben Temperatur schmelzenden und ebenfalls bei der Veresterung der *l*-Aepfelsäure sich bildenden Fumarsäuredimethylester, $(CH.COOCH_3)_2$ berechnet sich: C 50.00, H 5.55.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 17, 248.

Die specifische Drehung betrug in Aceton:

$c = 5$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -0.72^0$, $[\alpha]_D = -7.2^0$.

Zur Identificirung dieser Säuren a) und b) wurden parallel polarisirt:

1. käufliche, im Exsiccator andauernd getrocknete Aepfelsäure:

in Aceton, $c = 5$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -0.70^0$, $[\alpha]_D = -7.0^0$;

2. aus Wasser umkrystallisirte, im Vacuumexsiccator getrocknete Aepfelsäure:

in Aceton, $c = 7.5$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.05^0$, $[\alpha]_D = -7.0^0$.

(Sämmtliche vier Säuren gaben beim Lösen eine geringe flockige Trübung.)

Es wandelt sich daher die Anhydrosäure beim Erhitzen mit Wasser zurück in die ursprüngliche *l*-Aepfelsäure.

II. Verhalten der *l*-Aepfelsäure bei höherer Temperatur im Vacuum: Darstellung der Anhydrosäure, $C_3H_7O_3(COOH)_3$.

50 g pulverisirte, im Exsiccator getrocknete Aepfelsäure wurde in einen Fractionirkolben gebracht, bis auf 25 mm Druck evacuirt und alsdann im Oelbade erhitzt; während die Temperatur des letzteren schnell von 135° auf 160° gesteigert wurde, trat im Kolben Schmelzen der Aepfelsäure und Blasenwerfen ein, wobei die Temperatur der Masse etwa 110° betrug. Alsdann stieg die Temperatur im Oelbade auf 185°, während sie innen in der Schmelze 160° betrug: hierbei trat plötzlich im Kolbenhals ein weisser Anflug auf, durch die Vorlage strich ein weisslicher Rauch; die Temperatur der Schmelze war 165°, die des Oelbades 190°; der Kolben wurde aus dem Oelbade entfernt und im Vacuum abkühlen gelassen. Der ganze Versuch dauerte 20 Minuten; die klare Schmelze wurde beim Abkühlen trübe und glasartig und erstarrte nach dem Stehenlassen im Exsiccator zu einer milchglasartigen, undurchsichtigen, weisslichen Masse. Ihre Zusammensetzung ergab sich aus der Elementaranalyse zu $C_8H_{10}O_9$.

$C_8H_{10}O_9$.	Ber.	C 38.40,	H 4.00.
	Gef.	» 38.09,	» 3.85.
		» 38.10,	» 3.83 (mit CuO gemischt).

Demnach stellt das Product die bereits unter I erhaltene Anhydrosäure, und zwar in reiner Form, dar; wie diese, ist es in Aceton und Wasser leicht löslich und besitzt starke Linksdrehung. Wie aus den Analysenzahlen zu ersehen, ist die Anhydrisirung gegenüber I vollständig, daher sind auch die Drehungswerthe etwas grösser:

in Aceton, $c = 5.6$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -2.40^0$, $[\alpha]_D = -\frac{240}{11.2} = -21.4^0$,

in Wasser, $c = 4.0$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.30^0$, $[\alpha]_D = -\frac{130}{8} = -16.2^0$.

Die letztere (wässrige) Lösung lieferte bei der Titration mit Barytwasser in Gegenwart von Phenolphtalein scharfe Resultate:

auf 10 ccm Säurelösung = 96.7 ccm Barytwasser

(wobei 1 ccm norm. Salzsäure 20.0 ccm Barytwasser forderten); für eine dreibasische Säure $C_5H_7O_3(COOH)_3 = 250$ berechnen sich 96.0 ccm Barytwasser.

Diese Anhydrosäure ist in wässriger Lösung recht beständig, indem eine kalt bereitete Lösung bei mehrtägigem Stehen weder den Titer, noch die Drehungsgrösse änderte; dass beim Erwärmen eine Hydratisirung erfolgt, ist aus folgenden Daten ersichtlich:

4 g der Anhydrosäure wurden kalt auf 100 ccm Wasser gelöst,

$$l = 200, \quad \alpha_D = -1.30^0, \quad [\alpha]_D = -16.3^0,$$

wobei 1 ccm der Lösung 9.7 ccm Barytwasser $\left(\frac{n}{20}\right)$ erheischte. 50 ccm dieser Lösung wurden in einer Schale auf dem Wasserbade verdampft, zweimal mit Wasser aufgenommen und wieder zur Trockne eingeengt; als der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst wurde, zeigte er nunmehr

$$\text{für } l = 200, \quad \alpha_D = -0.77^0, \quad [\alpha]_D = -\frac{77}{8} = -9.6^0,$$

während 1 ccm der Säurelösung zur Neutralisation 10.7 ccm obigen Barytwassers erforderte.

Es ist demnach eine theilweise Aufspaltung der Sauerstoffbindung unter Bildung der Carboxylgruppe eingetreten, welcher Vorgang sich jedoch sehr langsam und nur schwierig vollzieht.

Die grosse Beständigkeit der Anhydrosäure sei noch durch nachstehende Angaben belegt: die soeben beschriebene, theilweise hydratisirte Säurelösung wurde mit 4 g Kalihydrat versetzt und 1 Stunde hindurch im kochenden Wasserbad erwärmt; nach der Neutralisation mit Salpetersäure wurde das Salzgemisch mit 15 g Silbernitrat heiss gefällt. Das ausgeschiedene Silbersalz wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt, wonach es in zwei Theile zerlegt wurde: I. Theil, mit Salzsäure zerlegt, von Chlorsilber geschieden und die Lösung zur Trockne eingedampft, lieferte eine Säure, die viel stärker links drehend war, als es der *l*-Aepfelsäure zukommt:

in Aceton, $c = 6$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.90^0$, $[\alpha]_D = -15.8^0$,

während die *l*-Aepfelsäure eine spec. Drehung $[\alpha]_D = -7.0^0$ besitzt; das Product enthält daher noch viel unzersetzte Anhydrosäure. II. Theil, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und analysirt, ergab

$\begin{matrix}CH(OH)COOAg\\ CH_2.COOAg\end{matrix}$	Ber.	C 13.8,	H 1.2,	Ag 62.0.
$C_4H_4O_5Ag_2$.	Ber.	» 16.8,	» 1.2,	» 56.7.
	Gef.	» 15.64,	» 1.35,	» 58.5.

Man erkennt unschwer, dass im gegebenen Fall ein Gemisch von nahezu gleichen Theilen beider Säuren vorliegt, d. h. dass die Anhydrosäure — selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis und Erwärmen — nur schwierig sich zur Aepfelsäure hydratisirt.

Veresterung der Anhydrosäure. Aus 45 g *l*-Aepfelsäure wurde in der beschriebenen Weise die Anhydrosäure erhalten und sofort in 70 g Methylalkohol gelöst, mit Salzsäuregas in der Kältemischung gesättigt und 12 Stunden sich selbst überlassen. Nachher wurde durch einen Luftstrom überschüssiges Salzsäuregas entfernt, der wässrige Methylalkohol im Vacuum abdestillirt und abermals die in frischem Methylalkohol gelöste Masse mit Salzsäuregas gesättigt; die Aufarbeitung geschah, wie oben unter I skizzirt, und es wurden 45 g eines trüben, bei 140—145° (b = ca. 20 mm) siedenden Esters erhalten, der im 100 mm-Rohr eine Linksdrehung von $\alpha_D = -7.75°$ gab. Dieser wurde nun in Chloroform-Lösung mit 50 g Acetylchlorid digerirt und in bekannter Weise weiter behandelt; es resultirten 40 g eines bei 158° (b = circa 30 mm) siedenden Esters, dessen Drehung im 100 mm-Rohr $\alpha_D = -26.45°$ betrug. Diese Eigenschaften, so wie die Elementaranalyse erweisen, dass aus der Anhydrosäure der *l*-Aepfelsäuredimethylester und aus diesem der Acetyläpfelsäuredimethylester entstanden sind:

$CH(O.COCH_3).COOCH_3$
$CH_2.COOCH_3$

Ber. C 47.06, H 5.88.
Gef. » 47.16, » 5.90.

Bei der beschriebenen Reaction ist also eine Aufspaltung und Hydratisirung der Anhydrosäure zur *l*-Aepfelsäure in derselben Weise eingetreten, wie wir sie bereits oben (s. S. 2709) kennen lernten.

Silbersalz. Von der Anhydrosäure wurden 15 g in warmem Wasser gelöst, mit Kalilauge neutralisirt und heiss mit Silbernitrat-Lösung gefällt; der gelbliche Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und schwach getrocknet.

$C_3H_7O_3(COOAg)_3$. Ber. Ag 56.7. Gef. Ag 56.74.

Regenerirung der *l*-Aepfelsäure aus der Anhydrosäure.

4 g des Anhydroproductes wurden mit circa 30 ccm Wasser im Schiessrohr erst eine Stunde im kochenden Wasserbad, dann während 2 Stunden im Oelbad auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar; der farblose Inhalt wurde auf dem Wasserbade eingedampft und im Vacuum-Exsiccator getrocknet; die rückständige Säure erwies sich als reine *l*-Aepfelsäure.

$C_4H_6O_5$. Ber. C 35.82, H 4.48.
Gef. » 35.97, » 4.52.

Die specifische Drehung: in Aceton, $e = 5$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -0.74°$, $[\alpha]_D = -7.4°$.

Aus diesen Versuchen ist zu erkennen, dass die *l*-Aepfelsäure bei 165° und im Vacuum 1. keine Inactivirung erleidet, 2. keine stereochemische Umlagerung (etwa in eine andere Configuration) erfährt, 3. keine Fumar- und Maleïn-Säure bildet, sondern dass 4. aus 2 Molekeln der *l*-Aepfelsäure unter Austritt von 1 Molekel Wasser eine dreibasische Anhydrosäure entsteht, deren Formel $C_8H_{10}O_9$ sich auflösen lässt, etwa in

$$\begin{matrix} HOOC.CH(OH).CH_2.CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad >O \quad (M = 250.) \\ HOOC.CH_2.CH.COOH \end{matrix}$$

Dass dem Körper die summarische Formel und keine polymere zukommt, wird durch die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen in Aceton-Lösung gestützt:

Für die Anhydrosäure

$$p = 2.61, \quad t = 0.14^0, \quad M = \frac{16.7.\ 2.61}{0.14} = 311,$$

Parallel für getrocknete käufliche Aepfelsäure

$$p = 3.08, \quad t = 0.34^0, \quad M = 150,$$
$$p = 4.24, \quad t = 0.47, \quad M = 150.$$

III. Verhalten der *l*-Aepfelsäure bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen im Vacuum: Darstellung der Anhydrosäure, $C_8H_8O_8 = C_6H_6O_4(COOH)_2$.

A) 52 g gepulverte und ca. 4 Monate im Exsiccator getrocknete *l*-Aepfelsäure wurde im Fractionirkolben, der im Oelbade sich befand, bei 40 — 60 mm Druck erhitzt: die Oeltemperatur betrug 180° und das Erhitzen dauerte 2¾ Stunden. Nach dem Abkühlen wurde der porzellanähnliche feste Kolbeninhalt in der Reibschale zerkleinert und mit ca. 200 ccm kalten Acetons intensiv geschüttelt, wobei ein kleiner ungelöster Rückstand (Fumarsäure und Salze) durch Filtration entfernt wurde. Das Filtrat wurde in einer flachen Schale auf dem Wasserbade eingedampft und zwecks Entfernung des hartnäckig zurückgehaltenen Acetons mehrere Stunden bei 105—110° (im Lufttrockenschrank) getrocknet.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Zahlen.

$(CHO)_n$. Ber. C 41.38, H 3.5.
Gef. » 40.96, » 4.25.

Für die specifische Drehung wurden erhalten

in Aceton $c = 4.8$, $l = 200$, $\alpha_D = -2.0^0$, $[\alpha]_D = -\frac{200}{2 \times 4.8} = -20.8^0$.

Die starre Masse ist Wasser gegenüber recht beständig: nach dem Lösen in Wasser, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Wiederaufnahme mit Wasser und Eindampfen hatte die Drehung nur wenig abgenommen, und zwar

in Aceton $c = 4.4$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.65$, $[\alpha]_D = -18.75$.

Vermuthlich verläuft nun die Bildung des Körpers $(CHO)_n$ nach folgender Gleichung:

$$2\,\begin{matrix}CH(OH).COOH\\ CH_2.COOH\end{matrix} - 2\,H_2O = (CHO)_8$$

$$= \begin{matrix}HOOC.CH.CH_2.CO\\ O<\qquad\qquad>O\\ OC.CH_2.CH.COOH\end{matrix} (M = 232.)$$

indem die in den vorbeschriebenen Fällen I und II beginnende Anhydrisirung im vorliegenden Fall durch die Betheiligung auch der zweiten Hydroxylgruppe zur Bildung eines Doppellactons (Malids) führt.

B) Dasselbe Doppellacton entsteht auch bei kurzdauerndem Erhitzen der Aepfelsäure, wobei jedoch eine höhere Temperatur angewandt werden muss: 30 g mässig getrockneter Aepfelsäure wurden im evacuirten Fractionirkolben in ein auf 110—115° gehaltenes Oelbad gebracht, nach 25 Minuten war Alles geschmolzen und in der Vorlage traten Wassertröpfchen auf. Nunmehr wurde die Temperatur des Oelbades schnell gesteigert auf 170°, wobei die geschmolzene blasenwerfende Masse im Kolben die Temperatur von 150° annahm und im Kolbenhalse ein weisser Anflug sich zeigte, — nach Verlauf von 15 Minuten wurde plötzlich der vorher klare und leicht bewegliche Kolbeninhalt trübe; die Temperatur des Oelbades wurde alsdann auf 180—190° gesteigert, wobei das in der Schmelze befindliche Thermometer über 160° stieg, während die geschmolzene Masse immer zähflüssiger und weisslicher wurde und der Anflug im Kolbenhalse erheblich zugenommen hatte. Nach Verlauf von 1¼ Stunde seit dem Einsenken des Kolbens in's Oelbad wurde das Erhitzen unterbrochen und der Kolbeninhalt im Vacuum abkühlen lassen.

Bei der Elementaranalyse lieferte die erstarrte porzellanartige Masse folgende Zahlen:

$(CHO)_n$. Ber. C 41.38, H 3.45.
Gef. » 40.44, 40.58, » 3.72, 3.71.

Die specifische Drehung ergab sich

in Aceton, c = 5.0, l = 200, $\alpha_D = -2.0°$, $[\alpha]_D = -20.0°$.
in Wasser, c = 4.0, l = 200, $\alpha_D = -1.40°$, $[\alpha]_D = -17.5°$.

(Beim Lösen in beiden Lösungsmitteln verblieb eine geringe Menge eines unlöslichen Antheils.)

Rückverwandlung in Aepfelsäure. Von dem obigen Doppellacton wurden 11 g in 60 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 20 g Kalilauge in 50 ccm Wasser vereinigt; die gesammte Flüssigkeit wurde alsdann während 2¼ Stunden auf dem Asbestteller erhitzt, mit Salpetersäure neutralisirt und mit der Lösung von 40 g Silbernitrat kalt gefällt; das ausgeschiedene weisse Silbersalz wurde auf

dem Saugfilter viermal mit warmem Wasser ausgewaschen und in zwei Theile geschieden. Der erste Theil wurde mit Alkohol und Aether behandelt und getrocknet, worauf er analysirt wurde:

$$\begin{matrix} CH(OH).COOAg \\ | \\ CH_2.COOAg \end{matrix}$$ Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.0.
Gef. » 14.11, » 1.15, » 62.9.

Die Analyse stimmt demnach befriedigend auf das normale Silbersalz der Aepfelsäure, d. h. bei der obigen Behandlung mit Kalihydrat hat sich die Aufspaltung und Hydratisirung des Doppellactons zur Aepfelsäure vollzogen. Der andere Theil des Silbersalzes wurde, zwecks Isolirung der regenerirten Aepfelsäure, mit Salzsäure versetzt, entsilbert und zur Trockne eingedampft; hierbei schieden sich nicht unerhebliche Mengen von Fumarsäure aus, von welchen die Aepfelsäure durch Lösen in einer geringen Menge Wasser und Filtriren befreit wurde. Die im Wasserschrank bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Linksdrehung:

in Wasser, $c = 11.5$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.70°$, $[\alpha]_D = -7.4°$.

Bei der Titration (Phenolphtaleïn als Indicator) verlangten je 1 ccm dieser Lösung 28.7 ccm Barytwasser (wobei 1 ccm normaler Salzsäure 20.0 ccm Barytwasser forderten); im Falle einer reinen Aepfelsäure sollten aber 34.3 ccm Barytwasser auf je 1 ccm der Säure verbraucht werden. Diese Abweichung findet ihre Erklärung durch die Ergebnisse der Polarisation, indem auf Grund des hohen Drehungswerthes $[\alpha]_D = -7.4°$ (statt $[\alpha]_D = -1.3°$ für reine Aepfelsäure) in unserer Säure ein erheblicher Theil der Anhydroverbindung vorhanden ist, welche ja geringerer Basenmengen zur Neutralisation bedarf. Diese Anhydroverbindung kann herrühren von einer unvollkommenen Zersetzung des obigen Doppellactons, sowie aus der *l*-Aepfelsäure durch die Behandlung mit concentrirter Salzsäure und das nachfolgende Trocknen bei 100° entstanden sein.

C) In einer dritten Versuchsreihe dauerte das Erhitzen im Vacuum nur 30 Minuten: 50 g käuflicher, sehr lange im Exsiccator getrockneter Aepfelsäure wurden im Oelbade von 130° an schnell erhitzt; die Temperatur im Oelbade wurde binnen 12 Minuten auf 178° gesteigert, wobei der Kolbeninhalt geschmolzen war und unter starkem Blasenwerfen die Temperatur von 167° angenommen hatte, — in der Vorlage war eine Flüssigkeit, während im Kolbenhals ein geringes weisses Sublimat auftrat. Nach Verlauf von 25 Minuten zeigte das Oelbad 205°, der klare, flüssige, blasenwerfende Kolbeninhalt dagegen 185°, die Menge des flüssigen Destillats in der Vorlage, sowie des weissen Sublimats im Kolbenhalse hatte zugenommen; nach 30 Minuten wies das Oelbad 210°, die bereits weisslich-trübe Schmelze 185° auf und das Erhitzen wurde unterbrochen. Nach dem Abkühlenlassen im Vacuum (ca. 15 mm Druck) wurde der Apparat aus ein-

ander genommen; der Vorlauf, bestehend aus einer Flüssigkeit (Wasser) mit wenig festen Partikeln (Fumarsäure), wog 6 g, — das Sublimat (im Kolbenhalse) wurde in Aceton gelöst und erwies sich als stark linksdrehend, seine Menge betrug 6 g. — Der nicht flüchtige Kolbeninhalt stellte eine harte Masse dar, die leicht pulverisirbar, leicht löslich in Wasser und Aceton und ungemein hygroskopisch war, sie ist das bereits bekannte Dilacton $(CHO)_8$:

$(CHO)_8$. Ber. C 41.38, H 3.45.
Gef. » 40.97, » 4.01.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Aceton ergab Folgendes:

$$p = 1.92,\quad t = 0.10^0,\quad M = \frac{16.7 \times 1.92}{0.10} = 321,$$

$$p = 3.35,\quad t = 0.18^0,\quad M = \frac{16.7 \times 3.35}{0.18} = 311;$$

für den Körper $(CHO)_8 = C_6H_8O_4(COOH)_2$ berechnet sich $M = 232$.

Für die specifische Drehung des Körpers wurde ermittelt in Aceton: $c = 6.0$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -2.95^0$, $[\alpha]_D = -\frac{295}{2 \times 6} = -24.6^0$, in Wasser (kaltgelöst): $c = 5.0$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.75^0$, $[\alpha]_D = -17.5^0$.

Bei der Titration mit verdünntem Barythydrat (Phenolphtaleïn als Indicator) lieferte die eben polarisirte wässrige Lösung folgende Werthe: Je 1 ccm dieser Lösung verlangten 9.40 ccm $Ba(OH)_2$, wobei 1 ccm normaler Salzsäure 17.9 ccm Barythydrat erforderten, — falls die Säure $C_6H_8O_4(COOH)_2 = 232$ sich nicht hydratisirt hätte, so sollte sie theoretisch verlangen: 7.71 ccm Barythydrat; beim Auflösen in Wasser ist also theilweise eine Spaltung des Körpers unter Wasseraufnahme und Regeneration der Carboxylgruppe eingetreten.

D) Ueber die Flüchtigkeit der *l*-Aepfelsäure.

Bereits im vorigen Abschnitt wurde erwähnt, dass beim Erhitzen der *l*-Aepfelsäure im Vacuum recht erhebliche Mengen eines Sublimats erhalten werden können, welches linksdrehend ist, also ein actives Derivat der Aepfelsäure, eine flüchtige Anhydroverbindung sein muss. Dasselbe war jedoch mit Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid gemischt, sodass die Grösse der Drehung des activen Bestandtheils nicht direct ermittelt werden konnte. Es wurde daher eine Beseitigung der Fumar- und Maleïn-Säure versucht, indem die wässrige Lösung des Sublimats mit Kupfercarbonat gekocht wurde[1]): hierbei entstand eine blaugrüne Fällung, welche aus maleïnsaurem und fumarsaurem Kupfer bestand, sowie eine intensiv grüngefärbte Lösung: schon der letztere Umstand wies darauf hin, dass in dem Sublimat grössere Mengen Aepfelsäure vorhanden sein mussten,

[1]) Tanatar, diese Berichte 27, 1365; Aberson, diese Berichte 31, 1440.

da nur diese (bezw. ihre Anhydrosäuren) leicht lösliche Kupfersalze liefern. Nach dem Entkupfern des Filtrats durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen wurde der Rückstand (derselbe enthielt erhebliche Mengen Fumarsäure) mit Aceton behandelt, filtrirt und die Acetonlösung polarisirt.

$$l = 100\ \text{mm},\ c = 7,\ \alpha_D = -0.60^0,\ [\alpha]_D = -8.5^0.$$

Hiernach liegt nahezu reine (durch etwas Anhydrosäure verunreinigte) *l*-Aepfelsäure vor.

Da nun die *l*-Aepfelsäure — wie unter I, II und III dargelegt worden ist — schon bei 100° mit relativer Leichtigkeit Wasser abspaltet, wobei das active (asymmetrische) Kohlenstoffatom erhalten bleibt, so erscheint es berechtigt, jenes linksdrehende Sublimat als eine der oben beschriebenen Anhydrosäuren anzusehen, welche beim nachherigen Kochen mit Wasser und Kupfercarbonat allmählich in das Kupfermalat sich zurückverwandelt. Da es mir darauf ankam, die eventuelle Flüchtigkeit der *l*-Aepfelsäure zu erweisen, so beschränkte ich mich auf die eben skizzirten Versuche, ohne die überaus umständliche Isolirung jener flüchtigen Aepfelsäureform durchzuführen.

Was nun die Bezeichnung der abgehandelten neuen Anhydrisirungsproducte der *l*-Aepfelsäure betrifft, so ergiebt sich dieselbe auf Grundlage der nachstehenden Erwägungen. Die *l*-Aepfelsäure kann zugleich als eine α- und β-Oxysäure aufgefasst werden, demnach muss erwartet werden, dass die Art ihrer Wasserabspaltung und die Natur der dabei entstehenden Producte analog sein werden den Verhältnissen, wie sie bei den einbasischen α- und β-Oxysäuren, z. B. der Glykolsäure u. a., eingehend studirt worden sind und als typisch betrachtet werden.

a) Eine Einzelmolekel der Aepfelsäure kann sich unter Wasserverlust umwandeln, indem entweder ein normales Anhydrid,

$$\begin{matrix} CH(OH).COOH \\ CH_2 . COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH(OH).CO \\ CH_2 \quad\quad CO \end{matrix} > O,$$

oder ein inneres Anhydrid, $HOOC . \overset{\beta}{C}H . \overset{\alpha}{C}H_2 . CO$, sich bildet;

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

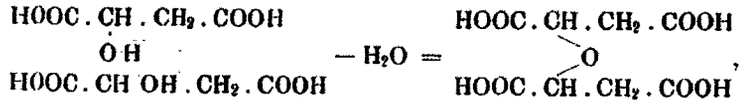
beide sind isomer mit der Fumarsäure und Maleïnsäure und entsprechen der empirischen Formel $(CHO)_n$. Unter den oben beschriebenen Anhydrirungsproducten der *l*-Aepfelsäure finden wir nun thatsächlich einen dieser Formel $(CHO)_n$ entsprechenden Körper, — derselbe kann jedoch weder der einen, noch der anderen der eben gegebenen, aufgelösten Formel entsprechen: 1. Der unter III aufgeführte Körper ist eine Säure, kann also nicht die Structur eines normalen Anhydrids besitzen; 2. derselbe Körper kann aber ebenso wenig die Structur

eines inneren Anhydrides (das ja eine einbasische Säure sein könnte) besitzen, weil dieses das Molekulargewicht M = 116 aufweist, während für das oben isolirte Product M = 300 ermittelt wurde; 3. ist die Existenz des inneren Anhydrides an sich unwahrscheinlich, da für seine Bildung die Verhältnisse der β-Oxysäuren maassgebend erscheinen; die letzteren anhydrisiren sich eben unter Bildung von ungesättigten Säuren, was ja thatsächlich durch die Entstehung von Fumarsäure und Maleïnsäure aus der Aepfelsäure bestätigt wird. Demnach erscheint als einziges beständiges

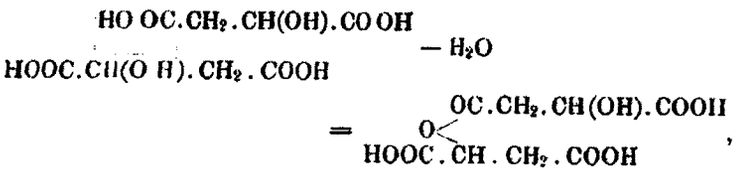
Product: das normale Anhydrid $OC.CH(OH).CH_2.CO$, welches bisher aber ebenso wenig isolirt werden konnte, wie das normale Anhydrid der Glykolsäure, $\begin{matrix} HO.CH_2.CO \\ HO.CH_2.CO \end{matrix}\!>\!O$.

b) Nehmen dagegen zwei Moleküle Aepfelsäure wechselseitigen Antheil an der Anhydrisirung, so werden die Resultate viel mannigfaltiger:

1. unter Austritt nur eines Moleküls Wasser:



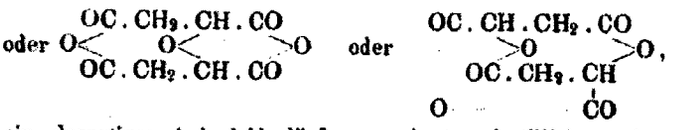
d. h. ein Alkoholanhydrid der Aepfelsäure, eine Dimalsäure, entsprechend der bekannten Diglykolsäure, $\begin{matrix} HOOC.CH_2 \\ HOOC.CH_2 \end{matrix}\!>\!O$. Diese Dimalsäure ist bisher jedoch nicht gefasst worden, — oder



d. h. eine offene Malestersäure, Malomalsäure, analog der bekannten Glykologlykolsäure, $\begin{matrix} HO.CH_2.CO \\ HOOC.CH_2 \end{matrix}\!>\!O$. Diese Malomalsäure, $C_5H_7O_3(COOH)_3$, ist in den Versuchsreihen I und II oben beschrieben worden und durch die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes, durch die Ermittelung des Molekulargewichts, sowie durch die Rückverwandlung in *l*-Aepfelsäure charakterisirt worden. Sie stellt das am leichtesten entstehende Anhydroproduct der *l*-Aepfelsäure dar, welches schon beim Erhitzen (Trocknen) der Aepfelsäure bei 100° sich bildet.

2. Es treten zwei Moleküle Wasser aus:

$$2\,HOOC.CH_2.CH(OH).COOH - 2H_2O = \begin{matrix} HOOC.CH_2.CH.COOH \\ \quad\quad\quad\



— ein derartiges Anhydrid dürfte am ehesten destillirbar sein und könnte in dem oben erwähnten, linksdrehenden Sublimat der Aepfelsäure enthalten sein. —

Abschliessend wollen wir die erhaltenen Resultate kurz zusammenfassen und sie, durch Gegenüberstellung, mit den von Aberson an der Crassulaceenäpfelsäure gewonnenen Daten vergleichen.

Vogelbeerensäure:	Crassulaceensäure [1]:
Bei trockner Destillation flüchtig, daneben entsteht Fumar- und Maleïn-Säure:	Bei trockner Destillation flüchtig, daneben entsteht jedoch Fumarsäure und Maleïnsäure.
die Säure bildet sehr leicht lactonartige Anhydride, u. zwar $C_5H_7O_3(COOH)_3$, sowie $C_6H_6O_4(COOH)_2$, der Dimethylester der letzteren schmilzt bei 101—102°.	Die Säure bildet sehr leicht lactonartige Anhydride: $C_5H_7O_5(COOH)_3$ und $C_6H_6O_4(COOH)_2$, wobei der Dimethylester der letzteren Verbindung bei 102° schmilzt.
Die Krystallisation der *l*-Aepfelsäure wird verhindert oder sehr erschwert durch die Anwesenheit der obigen Anhydride, welche hygroskopisch und glasartig sind.	Krystallisirt nicht; die Anhydride sind amorph.
Das Anhydrid wandelt sich nur äusserst schwierig beim Kochen der wässrigen Lösung in die Säure zurück.	Erst mehrstündiges Kochen des Anhydrids mit Wasser liefert die Säure.
Die beim Kochen mit Wasser erhaltene Lösung der Anhydrosäuren liefert kein leicht krystallisirendes saures Ammoniumsalz, sowie keine krystallinische Fällung des Calciummalats beim Kochen.	Giebt kein saures Ammoniumsalz. Giebt keine krystallinische Fällung des Calciumsalzes.
Die Säure ist in verdünnter wässriger Lösung linksdrehend.	Die Säure dreht nach rechts.
Die Anhydride sind in Aceton stark linksdrehend, u. zwar $[\alpha]_D = -19°$ bis $-25°$.	Die Anhydride sind in Aceton linksdrehend, $[\alpha]_D = -3°$ bis $-40°$.
Die Kalium- und Natrium-Salze sind in mässiger Concentration linksdrehend.	Die Kalium- und Natrium-Salze sind linksdrehend.
Die Säure erleidet bei der Umwandlung in die Anhydride und bei der Rückwärtsverwandlung der letzteren durch Erhitzen mit Wasser im Schiessrohr keine Configurationsänderung.	Die Anhydride wandeln sich beim Kochen mit Wasser rückwärts in die ursprüngliche Säure um.

[1]) Diese Berichte 31, 1443.

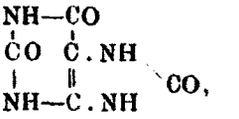
Aus dieser Gegenüberstellung ist ersichtlich, dass in dem chemischen Verhalten beider Säuren eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung existirt; ein eigentlicher Unterschied tritt nur in dem einzigen Fall auf, wo es sich um die Drehungsrichtung beider Säuren handelt. Hiernach liegt es nahe, anzunehmen, dass der chemische Bau und die Configuration beider Säuren, wenn nicht identisch, so jedenfalls überaus ähnlich ist. Da infolge der einen physikalischen Differenz beider Säuren, der entgegengesetzten Drehung, die Annahme der Identität vorderhand nicht zulässig ist, andererseits die Möglichkeit, dass wir in der Crassulaceensäure den optischen Antipoden der *l*-Aepfelsäure vor uns haben, ausgeschlossen erscheint, weil beide Säuren nahezu gleich stark linksdrehende Anhydride liefern: so liegt in der Aberson'schen Säure ein merkwürdiger Fall von Isomerie vor: soll derselbe eine Umwälzung des Bestehenden inauguriren, so ist es unerlässlich, dass neue Versuche an der Crassulaceensäure, bezw. eingehendere physikalische Untersuchungen der krystallinischen und destillirbaren (einheitlichen) Derivate dieser Säure angestellt werden.

Riga, Polytechnicum, im August 1899.

424. Emil Fischer und Friedrich Ach: Ueber die Isomerie der Methylharnsäuren [1]).

(Eingegangen am 11. October; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die jetzt gebräuchliche Formel der Harnsäure,



lässt vier Monomethylverbindungen voraussehen, je nachdem sich das Alkyl in Stellung 1, 3, 7 oder 9 befindet. Ausser diesen Säuren, welche bei den Synthesen in der Puringruppe eine hervorragende Rolle spielten und deshalb eingehend untersucht wurden [2]), existirt nun in Wirklichkeit noch ein fünftes Isomeres, welches durch von Loeben nach der synthetischen Methode von Behrend dargestellt wurde [3]). Bei der Methylirung der Harnsäure auf nassem Wege in schwach essigsaurer Lösung beobachteten wir etwas später die Bildung eines Productes, welches der Beschreibung von Loeben's so vollkommen

[1]) Vergl. Sitzungsberichte d. Berl. Akademie vom 13. Juli 1899.

[2]) Die Zusammenstellung der Literatur findet sich diese Berichte 32, 461.

[3]) Ann. d. Chem. 298, 181.

entsprach, dass wir es für identisch damit hielten und dieser Ansicht auch durch eine kurze Bemerkung gelegentlich einer anderen Untersuchung Ausdruck gaben[1]). Erst der directe Vergleich beider Körper, den wir mit Hülfe eines Präparates, welches Hr. Behrend uns gütigst zur Verfügung gestellt hatte, ausführen konnten, zeigte uns das Gegentheil an. Denn die beiden Säuren unterscheiden sich trotz der grossen äusseren Aehnlichkeit ganz scharf durch ihr Verhalten gegen Phosphoroxychlorid.

In unserem Präparat liegt also wiederum eine neue Monomethylharnsäure vor, welche wir als das sechste Isomere ζ-Methylharnsäure nennen, und welche zu der von Loeben'schen δ-Methylharnsäure, sowie zur alten Hill'schen α-Methylharnsäure in sehr interessanten Beziehungen steht.

Die ζ-Methylharnsäure ist der δ-Verbindung in Löslichkeit, Krystallwassergehalt, äusserer Form der Krystalle, Aussehen einzelner Salze zum Verwechseln ähnlich; aber sie zeigt ein anderes und höchst charakteristisches Verhalten gegen Phosphoroxychlorid. Denn sie wird dadurch, im Gegensatz zur α- und δ-Methylharnsäure, bei 130° in eine Chlorverbindung von der Formel $CH_3 . C_5H_2N_4O_2Cl$ übergeführt, welche in Phosphoroxychlorid sehr schwer löslich ist und sich deshalb leicht isoliren lässt. Dieser Chlorkörper enthält das Halogen an Stelle 6, denn er liefert bei der Reduction eine Base $CH_3 . C_5H_3N_4O_2$, welche durch erschöpfende Methylirung in das 3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxypurin[2]) verwandelt wird.

Wird der Chlorkörper mit Phosphoroxychlorid auf 140—145° erhitzt, so geht er in Lösung, und daraus lässt sich das mit ihm isomere 3-Methylchlorxanthin in reichlicher Menge abscheiden. Der Vorgang ist complexer Art; denn, wie bei der Beschreibung des Versuches noch genauer aus einander gesetzt wird, entstehen dabei leichtlösliche, wahrscheinlich phosphorhaltige Zwischenproducte. Aber es liegt kein Grund vor für die Annahme, dass das Methyl bei dieser Reaction seine Stellung wechsele. Wir schliessen vielmehr aus dieser Bildung des 3-Methylchlorxanthins, dass der isomere Chlorkörper und ferner auch die ζ-Methylharnsäure das Methyl an der Stelle 3 enthalten.

Wir nennen dementsprechend die oben erwähnte Chlorverbindung 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin und finden darin ein Analogon des 3.7-Dimethyl-2.8-dioxy-6-chlorpurins[3]), welches aus 3.7-Dimethylharnsäure entsteht.

[1]) Diese Berichte 31, 1982.
[2]) Diese Berichte 30, 1853.
[3]) Diese Berichte 28, 2486.

Im Gegensatz zur ζ-Methylharnsäure wird die δ-Methylverbindung von Phosphoroxychlorid bei 130° viel langsamer angegriffen und giebt dabei kein schwer lösliches Chlorid. Bei 140—145° dagegen wird sie ungefähr in derselben Zeit wie die α- und ζ-Verbindung von dem Phosphoroxychlorid gelöst, und es entsteht auch wieder in erheblicher Menge dasselbe 3-Methylchlorxanthin. Da letzteres durch Erhitzen mit Salzsäure in α-Methylharnsäure übergeht, so ist man im Stande, diese aus den beiden Isomeren mit dem Umweg über das Chlorxanthin darzustellen.

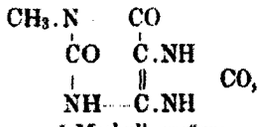
Nachdem es durch diese Beobachtungen wahrscheinlich geworden war, dass α-, δ- und ζ-Methylharnsäure das Methyl an derselben Stelle 3 enthalten, lag es nahe, auch noch einen directen Uebergang zwischen δ- und ζ-Säure zu suchen.

Wir haben gefunden, dass die letztere in der That auf verschiedenem Wege in die δ-Säure verwandelt werden kann. Das findet statt, wenn man mit Hülfe von Phosphoroxychlorid erst das 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin darstellt und dies mit verdünnten Säuren kocht, wobei es überraschend leicht das Halogen gegen Sauerstoff und Wasserstoff austauscht. Dabei entsteht dann ein Gemisch von ζ- und δ-Säure.

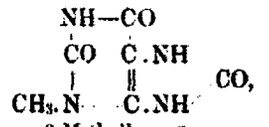
In kleinerer Menge entsteht die letztere auch bei mehrstündigem Erhitzen der ζ-Verbindung mit rauchender Salzsäure auf 100°. Viel besser erfolgt endlich diese Verwandlung bei längerem Erhitzen der alkalischen Lösung der ζ-Verbindung auf 100°.

Der umgekehrte Uebergang von der δ- zur ζ-Säure findet partiell beim langen Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100° statt.

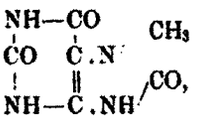
Für die theoretische Betrachtung der Säuren war es besonders wichtig, zu zeigen, dass das Methyl in ihnen dieselbe Stellung 3 und zwar am Stickstoff einnehme. Wir haben deshalb noch ihre Verwandlung in Methylallantoïn untersucht und zum Vergleich auch sämmtliche anderen Monomethylharnsäuren herangezogen. Dabei hat sich ergeben, dass α-, δ- und ζ-Methylharnsäure das gleiche Methylallantoïn liefern, welches bei 248—252° (corr. 255—259°) unter Zersetzung schmilzt. Dieselbe Verbindung wird endlich aus der 9-Methylharnsäure erhalten. Im Gegensatz hierzu geben die 1-Methyl- und die 7-Methyl-Harnsäure ein zweites, isomeres, bisher unbekanntes Methylallantoïn. Das Resultat steht im Einklang mit den bisherigen Annahmen über die Stellung des Alkyls in den verschiedenen Methylharnsäuren. Am besten begründet ist nach den früheren Auseinandersetzungen die Structurformel der 7- und 9-Methylharnsäure, während gegen die Formulirung der 1- und 3- oder α-Methylharnsäure noch Einwände gemacht werden konnten. Betrachtet man jetzt die Structurformeln der vier Säuren:



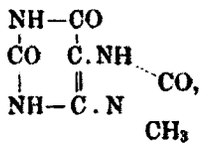
1-Methylharnsäure



3-Methylharnsäure



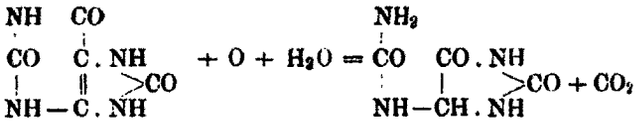
7-Methylharnsäure



9-Methylharnsäure

so ergiebt sich, dass die 7-Methylsäure nur mit der 1-Methylverbindung das gleiche Methylallantoïn liefern kann, und dass derselbe Schluss auch für 9 und 3 zutrifft.

Weiterhin aber zeigt die thatsächliche Beobachtung, dass die bisher übliche Formulirung der Allantoïnbildung nach dem Schema

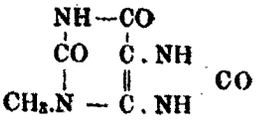


modificirt werden muss, da sie die Entstehung von 2 verschiedenen Methylallantoïnen aus 7- und 1-Methylharnsäure verlangen würde. Man muss vielmehr annehmen, dass beide Ringe des Purinkernes gesprengt werden, sodass die beiden Harnstoffreste der Harnsäure wenigstens vorübergehend die gleiche Rolle spielen. Mit anderen Worten, wenn das Allantoïn die obige Structurformel mit dem fünfgliedrigen Ringe enthält, so muss man annehmen, dass derselbe nicht identisch ist mit dem ursprünglichen Ringe der Harnsäure, sondern secundär aus einer offenen Kette entsteht.

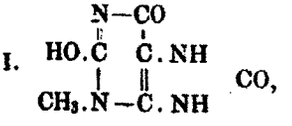
Alle bisherigen Beobachtungen führen mithin übereinsimmend zu dem Schlusse, dass die drei Verbindungen α-, δ- und ζ-Methylharnsäure das Methyl an Stickstoff gebunden, und zwar an der gleichen Stelle 3 enthalten. Die drei Verbindungen bieten also eine Art von Isomerie dar, welche bisher in der Harnsäuregruppe nicht beobachtet wurde.

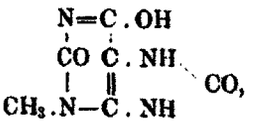
Dass dieselbe durch Polymerie bedingt sei, ist wenig wahrscheinlich; denn wenn es auch bei der geringen Löslichkeit der Verbindungen nicht möglich war, maassgebende Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen, so spricht doch die grosse Aehnlichkeit in den äusseren Eigenschaften vielmehr für die Gleichheit der Molekulargrösse. Versucht man nun, drei derartige Isomere mit der bisher üblichen Structurformel zu deuten, so ist das nur möglich durch Heranziehung der Lactam- und Lactim-Formen.

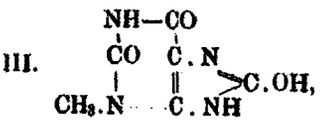
Neben der bisher gebrauchten Lactamformel

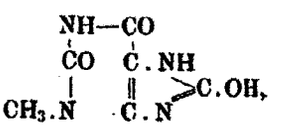


würden sich dann allerdings folgende vier verschiedene Formeln mit einer Lactimgruppe

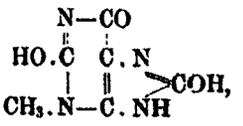


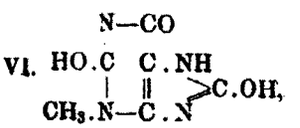


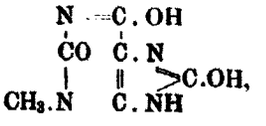


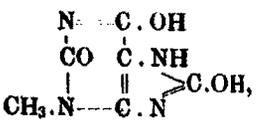


und ferner noch vier weitere mit zwei Lactimgruppen









ableiten lassen.

In dem Umstande, dass von den drei Säuren nur die ζ-Verbindung durch Phosphoroxychlorid ziemlich glatt in das 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin verwandelt wird, könnte man sogar einen Hinweis darauf finden, dass der ζ-Verbindung die obige Structurformel II gebührt. Auch würde die Thatsache, dass die Isomerie der drei Säuren bei der erschöpfenden Methylirung verloren geht, da sie alle drei die gleiche Tetramethylharnsäure liefern, mit dieser Annahme von Lactimformen im Einklang stehen.

Andererseits wird man die relativ grosse Beständigkeit der drei Verbindungen mit der bisher üblichen Anschauung über die Tautomerie von Lactam- und Lactim-Form schwer vereinigen. So lange man also nicht an einfacheren Beispielen eine ähnliche Stabilität von Lactam- und Lactim-Form beobachtet hat, muss diese Erklärung mit Misstrauen betrachtet werden.

Will man sie aber verwerfen, so bietet die Structurchemie kein Mittel mehr, die drei Isomeren zu erklären. In solchen Fällen wendet man heutzutage das sehr bequeme Aushülfsmittel der sterischen Betrachtung an. So liesse sich auch sagen, dass bei der Harnsäureformel mit der doppelten Kohlenstoffbindung eine Stereoisomerie im Sinne der Fumar- und Maleïn-Säure möglich wäre. Allerdings würde das erst zwei Isomere ergeben. Aber man könnte dann auch noch von der Asymmetrie des methylirten Stickstoffatoms reden, wie es u. A. Hr. Ladenburg gethan hat, um die von ihm behauptete Existenz des Isoconiins zu erklären. Endlich ist es noch möglich, die stereochemische Speculation mit der structurchemischen Annahme von Lactamen und Lactimen zu verbinden und so eine Anzahl von Isomeren zu construiren, die voraussichtlich in Wirklichkeit niemals gefunden werden.

Aber alle diese Betrachtungen sind für uns in hohem Maasse unbefriedigend; denn das, was man von einer nützlichen Theorie verlangen muss, dass sie ein einfaches Bild der Erscheinungen giebt, welches durch neue Beobachtungen controllirt werden kann, fehlt hier. Wir sind weit davon entfernt, den ungeheuren Nutzen leugnen zu wollen, welchen structur- und stereo-chemische Betrachtungen der organischen Chemie geleistet haben, und auch voraussichtlich noch weiter leisten werden; aber das darf uns nicht hindern, auch die Grenzen ihrer Nützlichkeit zu erkennen. Nach dem Entwickelungsgang der organischen Chemie ist es begreiflich, dass die theoretischen Anschauungen in erster Linie auf die einfachen Verbindungen, zumal die Kohlenwasserstoffe und ihre Sauerstoffderivate, zugeschnitten wurden. Mit dem fortschreitenden Studium der Stickstoffverbindungen stösst man immer mehr auf Erscheinungen, welche nur in gezwungener Weise durch die jetzigen Anschauungen und Formeln dargestellt werden können, und wo man sich des Gefühls nicht erwehren kann, dass die Wirklichkeit mit unserer Formulirung nur noch in losem Zusammenhange steht.

Der Eine von uns hat sich bereits vor drei Jahren auf der Naturforscherversammlung zu Frankfurt a. M. in diesem Sinne geäussert. So lange man allerdings nichts Besseres an die Stelle zu setzen hat, wird structur- und stereo-chemische Formulirung unentbehrlich sein. Aber um so mehr ist es Pflicht, sich bewusst zu bleiben, welche Unvollkommenheiten derselben anhaften.

Darstellung der ζ-Methylharnsäure.

Die Verbindung entsteht bei der Methylirung des harnsauren Kaliums in schwach essigsaurer Lösung. Bei Versuchen in kleinerem Maassstabe benutzt man am bequemsten das Jodmethyl und verfährt dann folgendermaassen: 15 g Harnsäure werden in 1 L Wasser und 180 ccm Normalkalilage (2 Mol.) heiss gelöst, dann in der Wärme portionen-

weise mit etwa 12 ccm 50-procentiger Essigsäure versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Jetzt lässt man die Lösung in einer Druckflasche rasch auf 40° erkalten, wobei eine starke Krystallisation erfolgt, fügt 16 g Jodmethyl (etwa 1¼ Mol.) hinzu und erhitzt die verschlossene Flasche 3 Stunden unter Schütteln auf 100°[1]).

Während der Operation tritt eine reichliche Abscheidung von freier Säure ein, während das Jodmethyl ganz verschwindet. Schliesslich fügt man noch so viel Salzsäure zu, dass alles Kaliumacetat zerlegt ist, lässt völlig erkalten und filtrirt. Das Product, dessen Menge ungefähr der des Ausgangsmaterials gleichkommt, ist ein Gemisch von Harnsäure und ζ-Methylharnsäure, deren Trennung durch das Kaliumsalz bewerkstelligt werden kann. Man löst zu dem Zweck 10 g des Rohproductes in 100 ccm warmer Doppelnormalkalilauge und fügt, ohne die trübe Flüssigkeit zu filtriren, 150 ccm 96-procentigen Alkohol zu. Dadurch wird harnsaures Kalium gefällt, und seine Abscheidung ist so gut wie vollständig, wenn man das Gemisch noch ½ Stunde in Eiswasser setzt. In dem Filtrat ist die ζ-Methylharnsäure enthalten. Fügt man zu demselben noch 50 ccm absoluten Alkohol, so beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation ihres Kaliumsalzes, welches farblose, glänzende, asbestartige Nädelchen bildet. Dasselbe wird nach zwölf Stunden filtrirt, mit 50-procentigem Alkohol gewaschen, dann in warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Dabei fällt die ζ-Methylharnsäure als farbloses, krystallinisches Pulver aus, welches aus mikroskopisch kleinen Prismen besteht. Die Ausbeute betrug bei diesem Verfahren durchschnittlich 25 pCt. der angewandten Harnsäure.

Für Versuche in grösserem Maassstabe empfiehlt sich aus Billigkeitsgründen die Verwendung des Chlormethyls, vorausgesetzt natürlich, dass man die geeigneten Apparate besitzt. Wir verfuhren dabei folgendermaassen. Harnsäure wird in der 70-fachen Menge Wasser und der für 1½ Mol. berechneten Menge Aetzkali heiss gelöst, dann die für ½ Mol. berechnete Menge Essigsäure zugesetzt, die klare Lösung siedend heiss in Autoclaven gefüllt, nun unter starkem Druck 1½ Mol. Chlormethyl eingeführt und das Ganze 5 Stunden lang unter

[1]) Für diese Zwecke bediene ich mich einer Flasche aus starkem Kupferblech, auf welcher der Deckel aufgeschraubt und durch einen Gummiring gedichtet ist. Dieselbe wird in einen Blechkasten mit verschliessbarem Deckel eingesetzt und letzterer auf der Schüttelmaschine bewegt, während gleichzeitig durch einen seitlichen Tubus Wasserdampf mit Hülfe eines Gummischlauches zugeleitet wird. Diese einfache Vorrichtung, durch welche man sehr leicht eine Temperatur von nahezu 100° erreicht, scheint mir für manche ähnliche Zwecke recht geeignet zu sein. E. Fischer.

stetigem Rühren auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Product filtrirt. Seine Menge beträgt 108—110 pCt. des Ausgangsmaterials. Es ist ebenfalls ein Gemisch von Harnsäure und ζ-Methylharnsäure, und zwar enthält es ungefähr gleiche Gewichtstheile von beiden. Trotzdem krystallisirt es aus heissem Wasser in ganz einheitlichen Formen, sodass hier eine Art von Molekularverbindung oder Mischkrystalle vorzuliegen scheinen. Darauf deutet auch die Beobachtung hin, dass die Krystalle einen ziemlich constanten Wassergehalt, ungefähr 2½ Mol. entsprechend, besitzen, während die Harnsäure selbst bekanntlich ohne Krystallwasser ist und die reine ζ-Methylharnsäure nur 1 Mol. desselben aufnimmt[1]).

Um daraus den grössten Theil der Harnsäure zu entfernen, suspendirt man das Rohproduct in der 15-fachen Menge heissem Wasser und fügt etwas mehr als 1 Mol. Natriumhydroxyd als starke Lauge hinzu. Aus der vorübergehend klaren Lösung krystallisirt sehr bald saures harnsaures Natrium. Man erwärmt noch etwa ½ Stunde und filtrirt dann ebenfalls in der Wärme, wobei der grösste Theil der Harnsäure als Natriumsalz zurückbleibt. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat abermals harnsaures Salz ab. Man lässt längere Zeit krystallisiren, erwärmt dann, bis die Flüssigkeit wieder dünnflüssig geworden ist, filtrirt und fällt aus dem Filtrat in der Wärme mit Salzsäure die ζ-Methylharnsäure. Das krystallinische Product, das nach dem Erkalten filtrirt wird, enthält nur noch wenig Harnsäure, und seine Menge beträgt etwa 50 pCt. des Rohproductes. Zur völligen Reinigung muss dann die ζ-Methylharnsäure noch, wie zuvor beschrieben, in das neutrale Kaliumsalz übergeführt und aus diesem regenerirt werden.

Für die Analyse wurde die aus dem Kaliumsalz gewonnene Säure nochmals in warmem verdünntem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle entfärbt, durch Schwefelsäure gefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet mikroskopisch kleine, kurze Prismen oder auch scheinbar rechteckige Tafeln und enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° kaum, bei 120° noch recht langsam, bei 150° dagegen in einigen Stunden völlig ausgetrieben wird.

0.5476 g Sbst. verloren 0.049 g.

0.3241 g Sbst. verloren 0.0296 g.

$C_6H_6N_4O_3 + H_2O$. Ber H_2O 9.00. Gef. H_2O 8.95, 9.13.

[1]) Ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet man übrigens auch bei einem Gemisch von Harnsäure und 3-Methylharnsäure, welches gleichfalls in scheinbar ganz einheitlichen Krystallen aus Wasser ausfällt und schon in 250 Theilen heissen Wassers sich völlig löst, während die Harnsäure bekanntlich davon 1800 verlangt. Das Auftreten dieser complexen Verbindungen macht es unmöglich, die Methylharnsäuren durch blosse Krystallisation aus Wasser zu reinigen. E. Fischer.

0.1684 g der bei 150° getrockneten Substanz gaben 0.2444 g CO_2 und 0.0522 H_2O.

0.146 g Sbst.: 39.0 ccm N (13°, 743 mm).

$C_6H_6N_4O_3$. Ber. C 39.56, H 3.29, N 30.77.
Gef. » 39.58, » 3.44, » 30.85.

Die ζ-Methylharnsäure löst sich in ungefähr 600 Theilen kochendem Wasser und unterscheidet sich dadurch einerseits von der Harnsäure, andererseits von der viel leichter löslichen 3-Methylharnsäure. Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei höherer Temperatur. Sie giebt mit Salpetersäure sehr stark die Murexidprobe und reducirt ammoniakalische Silberlösung. In wässrigen Alkalien und warmem verdünntem Ammoniak ist sie leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung verwandelt sich beim Erkalten in eine Gallerte, welche aber bei längerem Stehen in äusserst feine Nädelchen übergeht.

Das für die Reinigung der Säure benutzte Kaliumsalz, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, enthält wahrscheinlich zwei Atome Metall. Aber die Analysen haben trotz des schönen Aussehens der Verbindung keine genauen Zahlen gegeben; denn gefunden wurden für das bei 130° getrocknete Salz, wenn es mit verdünntem Alkohol von der Mutterlauge ganz befreit war, nur 25.4 pCt. Kalium, und als das Waschen unterlassen wurde, 27.8 bezw. 28.3 pCt. Kalium. Für das Dikaliumsalz sind 30 pCt. und für das Monokaliumsalz 17 pCt. Metall berechnet. Da das Salz sehr stark alkalisch reagirt, so wird es wahrscheinlich schon durch Wasser theilweise dissociirt. Da ferner die lufttrocknen Krystalle reichlich viel Krystallwasser enthalten, so ist es möglich, dass dasselbe bei 130° noch nicht vollständig entweicht und dadurch die Abweichung der Analysen bedingt wird. Leider war Trocknen bei höherer Temperatur nicht möglich, weil Zersetzung eintrat. Durch Kohlensäure wird jedenfalls dieses Kaliumsalz völlig zerlegt, wobei zuerst das Monokaliumsalz entsteht.

Von den Natriumverbindungen wurde nur das saure Salz isolirt. Löst man die Säure in der 8-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Natronlauge, leitet dann Kohlensäure ein, bis ein dicker Niederschlag entstanden ist, löst diesen wieder durch Kochen und verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz zunächst als dicker, gallertartiger Niederschlag ab; aber derselbe verwandelt sich im Laufe von 4—6 Tagen vollständig in feine Nädelchen, welche meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und enthält lufttrocken 4 Mol. Krystallwasser, welche bei 130° völlig entweichen.

0.6937 g verloren bei 130° 0.1837 g.

$C_6H_5N_4O_3Na + 4H_2O$. Ber. H_2O 26.08. Gef. H_2O 26.48.

Der Natriumgehalt des trocknen Salzes entsprach der Formel $C_6H_3N_4O_3Na$.

0.2941 g Sbst.: 0.1001 g Na_2SO_4.

Ber. Na 11.27. Gef. Na 11.02.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Baryumverbindung. 1.5 g der Säure wurden in 1 L siedendem Wasser gelöst und mit überschüssigem, gefälltem, reinem Baryumcarbonat 15 Minuten gekocht. Aus dem Filtrat schied sich bei längerem Stehen das Salz in kugeligen Formen ab, welche aus concentrisch vereinigten Nädelchen bestanden. Nach dem Trocknen bei 100° betrug seine Menge 1.6 g. Dasselbe löste sich vollständig in 400 ccm siedendem Wasser. Nachdem die Flüssigkeit absichtlich noch mit 250 ccm Wasser verdünnt war, wurde sie rasch abgekühlt, weil erfahrungsgemäss beim langsamen Abkühlen heisser Lösungen die Harnsäuren und ihre Salze leicht Krystalle mit verschiedenem Wassergehalt liefern. Das Salz schied sich unter den obigen Bedingungen wiederum in feinen, weissen, meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nädelchen oder Prismen ab. An der Luft getrocknet, hat es die Zusammensetzung $(C_6H_3N_4O_3)_2Ba + 4H_2O$. Bei längerem Erhitzen auf 125—130° entweichen 3 Mol. Wasser.

0.4805 g verloren bei 7-stündigem Erhitzen auf 125—130° 0.0482 g und das Gewicht blieb dann constant.

Ber. H_2O 9.46. Gef. H_2O 10.03.

Das so getrocknete Salz zeigte den der Formel $(C_6H_5N_4O_3)_2Ba + H_2O$ entsprechenden Baryumgehalt.

0.1772 g Sbst.: 0.0789 g $BaSO_4$.

$(C_6H_5N_4O_3)_2Ba + H_2O$. Ber. Ba 26.49. Gef. Ba 26.18.

Bei 180° entweicht auch das letzte Molekül Wasser.

0.2849 g lufttrocknen Salzes verloren bei 180° 0.0374 g.

$(C_6H_5N_4O_3)_2Ba + 4H_2O$. Ber. H_2O 12.61. Gef. H_2O 13.12.

Das so getrocknete Salz hatte den der Formel $(C_6H_5N_4O_3)_2Ba$ entsprechenden Baryumgehalt.

0.2512 g Sbst.: 0.1163 g $BaSO_4$.

$(C_6H_5N_4O_3)_2Ba$. Ber. Ba 27.45. Gef. Ba 27.22.

Fast unlöslich in Wasser ist das Salz, welches beim Zusammenbringen der Säure mit überschüssigem Barytwasser entsteht. Es wurde nicht analysirt, aber man darf aus der Analogie mit der Harnsäure wohl schliessen, dass es 2 Aequivalente Metall enthält. Ein ähnliches Product scheidet sich ab, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt.

Saures Calciumsalz. Dasselbe wird auf die gleiche Art wie das entsprechende Baryumsalz erhalten. Nur ist es rathsam, die wässrige Lösung unter vermindertem Druck auf etwa ein Drittel einzudampfen. Beim Abkühlen entsteht zuerst ein gallertartiger Niederschlag, der sich aber im Laufe von mehreren Tagen in schöne glänzende Nadeln verwandelt, deren Menge fast ebenso gross ist wie die

der angewandten Säure. Das Salz wurde nochmals in ungefähr 400 Theilen heissem Wasser gelöst und schied sich dann beim Erkalten und Eintragen einiger Kryställchen sehr bald wieder in der gleichen Form ab. An der Luft getrocknet, enthält es 2 Mol. Krystallwasser, welche bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° völlig entweichen.

0.3946 g Sbst. verloren bei 180° 0.0383 g.

$(C_6H_5N_4O_3)Ca + 2H_2O$. Ber. H_2O 8.22. Gef. H_2O 8.44.

Das getrocknete Salz besass den der Formel $(C_6H_5N_4O_3)_2Ca$ entsprechenden Calciumgehalt.

0.267 g Sbst.: 0.0357 g CaO.

$(C_6H_5N_4O_3)_2Ca$. Ber. Ca 9.95. Gef. 9.54.

Verwandlung der ζ-Methylharnsäure in Monomethylalloxan.

Diese Reaction, welche beweist, dass das Methyl an Stickstoff gebunden im Alloxankern steht, vollzieht sich unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie bei der bekannten Spaltung der Harnsäure.

5 g feingepulverter Säure wurden mit 10 g Wasser und 5 g Salzsäure (spec. Gew 1.19) übergossen und in die auf 40° erwärmte Mischung allmählich 1.3 g Kaliumchlorat eingetragen, sodass die Temperatur nicht über 50° stieg. Nachdem klare Lösung eingetreten, wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das Methylalloxan als Dimethylalloxantin zu fällen. Es schied sich dabei allmählich gemischt mit Schwefel ab und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die Ausbeute betrug allerdings nur 1.1 g. Aber die Menge des Methylalloxans ist jedenfalls viel grösser. Der Verlust ist zum Theil durch die ziemlich grosse Löslichkeit des Dimethylalloxantins bedingt.

Methylirung der ζ-Methylharnsäure.

Die Reaction lässt sich auf nassem Wege mit Alkali und Jodmethyl leicht ausführen und liefert verschiedene Producte, je nachdem man in alkalischer oder schwach essigsaurer Lösung arbeitet. Im ersteren Fall entsteht, wenn die Operation bei 35—40° ausgeführt und ein Ueberschuss von Alkali und Jodmethyl angewandt wird, in reichlicher Menge Hydroxycaffeïn neben etwas Tetramethylharnsäure. Die Menge der letzteren wird bedeutend grösser, wenn die Reaction in der Hitze verläuft, weil unter diesen Bedingungen, wie bekannt, das Hydroxycaffeïn auch in Tetramethylharnsäure übergeht. Zwischen 0° und 20° endlich wurde neben Hydroxycaffeïn auch 1.3-Dimethylharnsäure erhalten.

Bildung von Hydroxycaffeïn: 8 g krystallwasserhaltiger (oder 7.3 trockner) ζ-Methylharnsäure wurden in 64 ccm Doppelnormalkalilauge (3 Mol.) gelöst und mit 18 g Jodmethyl 20 Stunden

lang bei 40° geschüttelt. Nachdem das unveränderte Jodmethyl, dessen Menge 3 g betrug, abgetrennt war, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals mit siedendem Chloroform extrahirt, um die entstandene Tetramethylharnsäure zu isoliren. Die Chloroformauszüge hinterliessen beim Verdampfen 0.7 g einer krystallinischen Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle den Schmelzpunkt und die charakteristische Krystallform der Tetramethylharnsäure zeigte.

Zur Gewinnung des Hydroxycaffeïns wurde der in Chloroform unlösliche Salzrückstand in 30 ccm Wasser gelöst, nach dem Verjagen des beigemengten Chloroforms mit 3 ccm Salzsäure (spec Gew. 1.19) versetzt und auf 0° abgekühlt. Nach 15-stündigem Stehen waren 6.3 g einer farblosen, krystallinischen Masse abgeschieden. Sie wurden mit 80 ccm Wasser ausgekocht, wobei 0.9 g eines schwer löslichen Productes zurückblieben, und das mit Thierkohle in der Hitze behandelte Filtrat der Krystallisation überlassen. Nach längerem Stehen bei 0° waren 2.9 g einer fast farblosen Krystallmasse abgeschieden, welche zum grösseren Theil aus Hydroxycaffeïn bestand. Die Mutterlauge enthielt ausser Hydroxycaffeïn leichter lösliche Producte, deren Natur noch aufzuklären bleibt. Um aus dem krystallisirten Theil das reine Hydroxycaffeïn zu isoliren, ist der Umweg über das Ammoniumsalz zu empfehlen. Zu dem Zweck wurden die 2.9 g in 10 ccm 18-procentigem Ammoniak warm gelöst, die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt, nach mehreren Stunden der Krystallbrei abgesogen und nochmals in der gleichen Weise aus starkem Ammoniak umkrystallisirt. Die Menge des Salzes betrug dann nach dem Trocknen auf porösem Thon 2.2 g. Es wurde in 10 ccm heissem Wasser gelöst, durch Zusatz von 1 ccm rauchender Salzsäure zerlegt und das abgeschiedene Hydroxycaffeïn nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Dieses Product zeigte den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Hydroxycaffeïns.

0.1821 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.3039 g CO_2 und 0.0811 H_2O.

$C_8H_{10}N_4O_3$. Ber. C 45.71, H 4.76.
Gef. » 45.51, » 4.76.

Zur weiteren Identificirung wurde das Product noch durch Kochen mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid in Chlorcaffeïn verwandelt und von letzterem der Schmp. 189° (corr. 193°) bestimmt.

Die Ausbeute an reinem Hydroxycaffeïn betrug allerdings nur 1 g, aber die Gesammtmenge desselben beträgt mindestens das Dreifache.

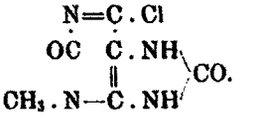
Bei höherer Temperatur verläuft die Methylirung viel rascher und liefert dann als Hauptproduct Tetramethylharnsäure.

1 g ζ-Methylharnsäure wurde in 9.2 ccm Doppelnormalkalilauge gelöst und mit 2.6 g Jodmethyl bei 100—105° ½ Stunde geschüttelt, bis kein Jodmethyl mehr sichtbar war. Jetzt wurde die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisirt, im Vacuum verdampft und der Rückstand wiederholt mit Chloroform ausgekocht. Beim Verdampfen des letzteren hinterblieb 0.8 g eines krystallinischen Productes, welches zum grössten Theil aus Tetramethylharnsäure bestand. Zur völligen Entfernung von sauren Producten muss die Masse mit sehr wenig starker Kalilauge verrieben und wiederum in der Kälte mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Wird dann nach dem Verdampfen des Chloroforms die Substanz aus Alkohol oder wenig warmem Wasser umkrystallisirt, so erhält man reine Tetramethylharnsäure vom richtigen Schmelzpunkt.

Bildung von 1.3-Dimethylharnsäure und Hydroxycaffeïn.

5 g ζ-Methylharnsäure wurden mit 21 ccm 20-procentiger Kalilauge (3 Mol.) und 7.5 g Jodmethyl (2¼ Mol.) zuerst unter Eiskühlung 12 Stunden und dann noch 48 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Es krystallisirte dabei das Kaliumsalz der 1.3-Dimethylharnsäure. Ihre Menge betrug 1.1 g. Die Mutterlauge des Kaliumsalzes gab beim Uebersättigen mit Salzsäure 2.6 g eines krystallinischen Niederschlages, und aus dem Filtrat wurden durch Eindampfen im Vacuum und Auslaugen mit Chloroform noch 0.3 g desselben Productes gewonnen. Dasselbe bestand im Wesentlichen aus Hydroxycaffeïn und 1.3-Dimethylharnsäure. Da ihre Trennung durch Krystallisiren sehr schwierig ist, so wurde das Product durch 3½-stündiges Erhitzen mit der 12-fachen Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid auf 135° in Chlorcaffeïn bezw. Chlortheophyllin übergeführt, welche sich leicht von einander trennen lassen, da nur das letztere in Alkali löslich ist. Die Menge des hierbei erhaltenen Chlorcaffeïns betrug 1.7 g, was ungefähr 1.5 g Hydroxycaffeïn entspricht. Das Chlortheophyllin wurde ebenfalls isolirt und zur Identificirung noch in Theophyllin übergeführt, sodass auch hierdurch die Bildung der 1.3-Dimethylharnsäure bestätigt wird.

Ueberführung der ζ-Methylharnsäure in 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin,



Wie schon erwähnt, wird diese Reaction durch Phosphoroxychlorid bei 130° bewirkt. Man erhitzt die scharf getrocknete und fein gepulverte ζ-Methylharnsäure mit der 7-fachen Gewichtsmenge

Phosphoroxychlorid im Druckrohr unter fortwährendem Schütteln 5—6 Stunden, am besten im Oelbade, auf 130—135°. Ohne dass Lösung erfolgt, verwandelt sich die Säure in das Chlorid, welches zum Schluss als ziemlich schweres, krystallinisches Pulver in der Flüssigkeit sich absetzt. Dasselbe wird abgesaugt, mit Aether gewaschen, in warmem verdünntem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch Uebersättigen mit Salzsäure wieder abgeschieden. Man erhält so farblose, glänzende Nädelchen, deren Menge 50—60 pCt. der angewandten Säure beträgt. In der ersten Mutterlauge befindet sich, ausser dem Phosphoroxychlorid und einer geringen Menge des eben beschriebenen Chlorkörpers, noch ziemlich viel 3-Methylchlorxanthin, welches in der später beschriebenen Weise leicht isolirt werden kann.

Zur Analyse wurde das 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin noch einmal aus siedendem Wasser umgelöst. Die so resultirenden, glänzenden, ziemlich derben Nadeln enthalten 1 Mol. Wasser, welches bei 120° völlig entweicht.

0.3826 g Sbst.: verloren 0.0297 g.
0.4061 g Sbst.: verloren 0.0318 g.

$C_6H_5N_4O_2Cl + H_2O$. Ber. H_2O 8.24. Gef. H_2O 7.76, 7.83.

Die krystallwasserhaltige Substanz gab folgende Zahlen:

0.1680 g Sbst.: 37.5 ccm N (16°, 745 mm).
0.1725 g Sbst.: 0.2079 g CO_2, 0.0522 g H_2O.
0.2648 g Sbst.: 0.1728 g AgCl.

$C_6H_5N_4O_2Cl + H_2O$. Ber. C 32.95, H 3.20, N 25.63, Cl 16.25.
Gef. » 32.87, » 3.36, » 25.49, » 16.16.

Das 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin hat keinen Schmelzpunkt. Ueber 300° erhitzt, zersetzt es sich allmählich. Es löst sich in 105—110 Theilen kochendem Wasser klar auf und krystallisirt beim Erkalten zum grösseren Theil in glänzenden flachen Nadeln. Es ist schwer löslich in Aceton, Chloroform und Essigester. Es ist eine ausgesprochene Säure, deren Salze z. B. durch Essigsäure nur schwierig zerlegt werden. In Folge dessen wird es von verdünnten Alkalien oder Alkalicarbonaten leicht aufgenommen. Das Kaliumsalz ist auch in starker Kalilauge noch löslich, während die Natriumverbindung durch concentrirte Laugen gefällt wird. Man erhält letztere sogar in hübschen, fast rechtwinkeligen Kryställchen, wenn man zuerst in verdünnter Natronlauge gelöst hat und dann concentrirte Lauge bis zur beginnenden Krystallisation zusetzt. Besonders schöne Eigenschaften haben das Ammonium- und das Baryum-Salz. Das erstere krystallisirt aus der warmen Lösung der Substanz in verdünntem Ammoniak beim Abkühlen in langen feinen Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Als z. B. 18 g des Chlorkörpers in 200 ccm heissem Wasser durch Zusatz von gewöhnlichem Ammoniak gelöst

wurden, begann schon in der warmen Flüssigkeit die Krystallisation, und nach dem Abkühlen mit Eiswasser war die Abscheidung so vollständig, dass aus dem Salz durch Zersetzen mit Säuren 14.5 g Chlorkörper zurückgewonnen wurden.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wird 1 Theil des Chlorkörpers in 40 Theilen heissem Wasser suspendirt und dazu eine Lösung von 1 Theil krystallisirtem Barythydrat in 10 Theilen Wasser zugefügt. Beim Kochen erfolgt Lösung, und beim Erkalten scheidet sich bald das Baryumsalz in farblosen Nadeln ab.

Die ammoniakalische Lösung des 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurins giebt auf Zusatz von Silbernitrat einen farblosen, gallertigen Niederschlag, welcher beim Kochen zusammenballt, sich dabei nur langsam zersetzt und in viel Ammoniak löslich ist. Ebenso erzeugt Silbernitrat in der reinen wässrigen Lösung des Chlorkörpers einen farblosen amorphen Niederschlag, der beim Kochen nicht verändert wird.

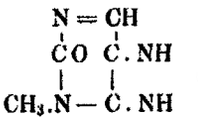
Die Basicität der Chlorverbindung ist wie bei dem isomeren Chlorxanthin sehr gering. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich wenig mehr, als in reinem Wasser. Dagegen wird sie von concentrirter Schwefelsäure leicht aufgenommen, und nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich erst allmählich wieder ab.

Mit rauchender Salzsäure übergossen, werden die glänzenden Nadeln des 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurins trübe, weil ein Hydrochlorat entsteht. Dieses löst sich, wenn genug Säure angewandt war, auf Zusatz von Wasser klar auf. Das Verhalten ist also gerade umgekehrt, wie bei dem isomeren 3-Methyl-8-chlorxanthin, welches sich in rauchender Salzsäure löst und beim Verdünnen mit Wasser ausfällt. Trotzdem lässt sich dieser Unterschied nicht zur Trennung der beiden isomeren Körper benutzen, weil 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin zu leicht durch die Salzsäure in Methylharnsäure zurückverwandelt wird. Das tritt zumal in der Wärme rasch ein. Während eine gesättigte wässrige Lösung des Chlorkörpers auch nach mehrstündigem Kochen mit Silbernitrat keine Chlorreaction giebt, trat nach Zusatz von 5-proc. Salzsäure bald die Abscheidung von Methylharnsäure ein, und nach einstündigem Kochen war die Verwandlung vollständig.

In Folge dieser leichten Abspaltung des Chlors, welche für die Verbindung charakteristisch ist, giebt sie auch bei der Behandlung mit warmer verdünnter Salpetersäure oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat recht stark die Murexidprobe.

Die aus dem Chlorid regenerirte Methylharnsäure ist, wie später gezeigt wird, ein Gemisch von ζ- und δ-Verbindung.

3-Methyl-2.8-dioxypurin,



Dasselbe entsteht aus dem Chlorkörper durch Reduction mit Jodwasserstoff. Man übergiesst zu dem Zweck das gepulverte Product mit der 12-fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96, fügt Jodphosphonium hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Bei Anwendung von 30 g erfordert die Operation etwa 1 Stunde. Beim Abkühlen der klaren Lösung schied sich das Jodhydrat des 3-Methyl-2.8-dioxypurins in ziemlich grossen, gelb gefärbten Prismen ab. Dieselben werden nach guter Abkühlung auf Glaswolle filtrirt, dann in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zerlegt. Die erste Krystallisation der freien Base betrug 15 g, aus der Mutterlauge wurden durch Einengen noch 2.5 g erhalten. Ferner gab die jodwasserstoffsaure Mutterlauge nach dem Eindampfen im Vacuum, Aufnehmen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak weitere 4.5 g Base, sodass von letzterer 22 g oder etwas über 90 pCt. der Theorie gewonnen wurden.

Das Rohproduct ist manchmal durch kleine Mengen einer halogenhaltigen Substanz verunreinigt, welche weder durch Krystallisation, noch durch weitere Behandlung mit Jodwasserstoff entfernt werden kann. In dem Falle wird es am besten mit rauchender Salzsäure zwei Stunden auf 110° erhitzt, wobei jene Halogenverbindung zerfällt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt dann das Chlorhydrat der Base in derben, farblosen Prismen, welche, aus Wasser umkrystallisirt und mit Ammoniak zerlegt, die reine Base liefern.

War das Rohproduct halogenfrei, so genügt es, zur Reinigung dasselbe aus etwa 40 Thln. kochendem Wasser umzukrystallisiren. Beim Abkühlen fällt dann die Base zuerst in ziemlich derben, wasserhellen Prismen aus, welche zuweilen auch tafelförmig ausgebildet sind und folgendes merkwürdige Verhalten zeigen: Bei weiterer Abkühlung zerfallen sie in der Lösung unter deutlichem Knistern und Herumspringen der Zertrümmerungsproducte. Besonders auffällig wird die Erscheinung, wenn man die noch warme Lösung sammt den Krystallen in Eiswasser stellt. Nach kurzer Zeit sind dann die derben Prismen unter den eben erwähnten Erscheinungen zu einem Pulver zerfallen, und gleichzeitig scheiden sich aus der Lösung nicht mehr Prismen, sondern Blättchen ab. Das oben erwähnte Hydrochlorat zeigt übrigens die gleiche Eigenschaft. Die Beobachtung ist principiell nicht neu, da Verwandlungen von Krystallen in andere Formen beim Wechsel

der Temperatur keineswegs selten sind[1]). Aber die Heftigkeit, mit welcher die Veränderung hier beim Fallen der Temperatur erfolgt, erscheint doch recht ungewöhnlich; denn die längst bekannte, ebenfalls explosionsartig verlaufende Umwandlung des früher für Aragonit gehaltenen Ktypeïts[2]) in Kalkspath findet umgekehrt bei Wärmezufuhr, und zwar erst bei beginnender Rothgluth statt, zudem ist es hier noch zweifelhaft, ob die Explosion durch die Umwandlung der Krystalle hervorgerufen wird.

Für die Analyse dienten die in der Kälte beständigen Krystalle, d. h. die Blättchenform. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen im Exsiccator enthielten sie noch $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches bei 110° entwich.

0.1606 g Sbst.: 43.1 ccm N (9°, 749 mm).

$C_6H_6N_4O_2 + {}^1/_2H_2O$. Ber. N 32.00. Gef. N 31.77.

0.4773 g Sbst. verloren 0.0263 g bei 110°.

$C_6H_6N_4O_2 + {}^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 5.14. Gef. H_2O 5.51.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1526 g Sbst.: 0.2412 g CO_2, 0.0555 g H_2O.

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. C 43.37, H 3.61.

Gef. » 43.10, » 4.04.

Die Base hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei hoher Temperatur. Sie löst sich in ungefähr 35—40 Theilen Wasser. Sie ist ferner leicht löslich in verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien und überschüssigem Ammoniak. Das Ammoniumsalz wird aber beim Eindampfen der Lösung zerlegt. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen beim Kochen beständigen Niederschlag, welcher entweder gallertig ist oder aus äusserst feinen Nädelchen besteht. Ebenso liefert sie in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat beim längeren Stehen kurze feine Prismen eines Doppelsalzes. Bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat giebt sie nicht die Murexidreaction und unterscheidet sich dadurch scharf von den Xanthinen.

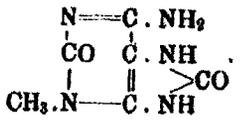
Um die Structur der Verbindung festzustellen, wurde sie der erschöpfenden Methylirung unterworfen, d. h. in der für $2^1/_2$ Mol. berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und nach Zusatz von $2^1/_2$ Mol. Jodmethyl im geschlossenen Rohr eine Stunde unter zeitweisem Schütteln auf 100° erhitzt. Beim Verdampfen der Lösung unter vermindertem Druck blieb ein Rückstand, aus welchem sich durch siedendes Chloroform eine erhebliche Menge 3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxypurin (gefunden Schmp. 248°, corr. 254°) ausziehen liess. Daraus

[1]) Eine Zusammenstellung der wichtigsten Fälle findet sich in Lehmann's Molekularphysik I, 153.

[2]) Lacroix, Compt. rend. 126, 602.

folgt also auch für die vorliegende Verbindung, dass sie ein 2.8-Dioxypurin ist, während für das Methyl sich aus anderen Gründen die Stellung 3 ergiebt.

3-Methyl-6-amino-2.8-dioxypurin,



Zur Darstellung desselben werden 3 g des 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurins mit 60 ccm 18-procentigem Ammoniak 10 Stunden auf 135—140° erhitzt. Die in der Wärme klare Lösung wird beim Erkalten gallertartig und scheidet beim Reiben das Ammoniumsalz der Aminoverbindung als dicken, aus feinen Nädelchen bestehenden Brei ab. Ohne Filtration wird der Röhreninhalt im dreifachen Volumen heissem Wasser gelöst und bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht. Dabei fällt der Aminokörper als pulvrige weisse Masse aus. Da das Rohproduct noch eine chlorhaltige Beimengung enthielt, so wurde es zu ihrer Zerstörung mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) unter Zusatz von wenig Jodphosphonium auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfärbung erhitzt, dann zur Entfernung des Jodwasserstoffs möglichst stark eingedampft und aus dem Rückstand die Base in der zuvor beschriebenen Weise mit Ammoniak abgeschieden. Zur weiteren Reinigung des so gewonnenen Präparates diente das Hydrochlorat. Löst man die Base in heisser, etwa 5-procentiger Salzsäure, wovon ungefähr die 20-fache Menge erforderlich ist, und kocht mit Thierkohle, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten das Hydrochlorat in weissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen ab. Eventuell muss das Lösen in Salzsäure und die Behandlung mit Thierkohle wiederholt werden. Aus dem so gereinigten Salz wurde dann die Base wieder mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und für die Analyse bei 130° getrocknet.

0.1291 g Sbst.: 41.5 ccm N (12°, 762 mm).
0.2016 g Sbst.: 0.2919 g CO_2, 0.0761 g H_2O.

$C_6H_7N_5O_2$. Ber. N 38.67, C 39.78, H 3.86.
Gef. » 38.26, » 39.79, » 4.19.

Das 3-Methyl-6-amino-2.8 dioxypurin bildet ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, welches auch in heissem Wasser ausserordentlich schwer löslich ist und sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt. Es ist eine schwache Base, denn seine Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Die schönen Eigenschaften des Hydrochlorats sind schon oben erwähnt. Das Sulfat krystallisirt aus der Lösung der Base in möglichst wenig warmer, verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten in feinen Nadeln oder Spiessen, welche häufig zu Kugeln vereinigt sind. In der salzsauren Lösung erzeugt Goldchlorid nach

einiger Zeit einen Niederschlag von sehr feinen, gelben, biegsamen Nadeln.

Kalium- und Natrium-Salz der Base sind in Wasser sehr leicht, in concentrirter Lauge dagegen schwer löslich und krystallisiren beide daraus in sehr feinen, weissen Nädelchen. Von Salpetersäure wird der Aminokörper in der Wärme alsbald zerstört, und die Lösung giebt dann stark die Murexidprobe.

Methylirung des 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurins.

Das Halogen ist in der Verbindung so beweglich, dass es bei der Methylirung auf nassem Wege abgespalten wird und Hydroxycaffeïn entsteht, wie folgender Versuch zeigt.

1 g des Chlorkörpers wurde mit 1.62 g Jodmethyl und 11.4 ccm Normalkalilauge (beides 2½ Mol.) unter kräftigem Schütteln im Wasserbade erhitzt. Nach etwa 15 Minuten war das Jodmethyl gelöst, worauf noch 1 Stunde erhitzt wurde. Die Flüssigkeit hatte dann eine röthlichbraune Färbung angenommen. Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge feiner weisser Nadeln ab, die Flüssigkeit reagirte stark sauer. Der Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft und der röthliche Rückstand mit siedendem Chloroform erschöpft. Beim Verdampfen des Chloroforms hinterblieb eine röthlich weisse Masse, deren Menge etwas über 0.5 g betrug. Sie wurde aus siedendem Alkohol unter Behandlung mit Thierkohle umkrystallisirt. Man gewann so weisse, seidenglänzende Nädelchen, die noch Spuren von Halogen enthielten. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war das Product völlig halogenfrei.

Die Substanz schmolz bei etwa 341° (corr.) unter schwacher Gasentwickelung zu einer hellen Flüssigkeit. Sie ging beim Kochen mit etwa 25 Theilen Wasser klar in Lösung und krystallisirte daraus in weissen, langen, glänzenden Nadeln.

Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

0.1337 g Sbst.: 0.2245 g CO_2, 0.0617 g H_2O.

$C_8H_{10}N_4O_3$. Ber. C 45.71, H 4.76.

Gef. » 45.79, » 5.13.

Beim Kochen mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid ging das Product in Lösung, und aus dieser liess sich Chlorcaffeïn isoliren, das an der Krystallform und am Schmp. 188—189° (corr. 192—193°) erkannt wurde.

An Stelle des Hydroxycaffeïns wurde in einem Falle unter Bedingungen, die sich später nicht mehr genau präcisiren liessen, ein jodhaltiges Product erhalten, welches in heissem Wasser leicht löslich war, daraus in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirte und nach der Analyse ein Trimethyldioxyjodpurin zu sein schien (gef. J 38.54, ber. J 39.67). Beim Kochen mit Mineralsäuren ging dieses

Product in 3.7.9-Trimethylharnsäure über, welche durch das charakteristische Silbersalz und die Analyse identificirt wurde.

$C_8H_{10}N_4O_3$. Ber. C 45.71, H 4.76, N 26.66.
Gef. » 45.74, » 4.82, » 27.15.

Leider ist die Darstellung dieses Jodkörpers später nicht mehr gelungen.

Verwandlung des 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurins in 3-Methylchlorxanthin.

Das Chlorid der ζ-Methylharnsäure wird bei der Temperatur von 130°, welche sich für die Darstellung am geeignetsten gezeigt hat, langsam weiter verwandelt in Producte, welche im Phosphoroxychlorid gelöst bleiben. Rascher und vollständig erfolgt diese Veränderung bei 140°. Erhitzt man 1.4 g des feingepulverten, scharf getrockneten Chlorkörpers im geschlossenen Rohr mit 10 ccm Phosphoroxychlorid im Oelbad unter fortwährender Bewegung auf 140—145°, so tritt nach etwa 2½ Stunden völlige Lösung ein, und nach weiterem einstündigen Erhitzen ist die Verwandlung beendet. Beim Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im Vacuum hinterbleibt ein braunrother Syrup, welcher, mit 60 ccm lauwarmem Wasser geschüttelt, zum grössten Theil in Lösung geht, während eine amorphe gelbe Masse ausgeschieden wird. Die wässrige Flüssigkeit enthält wahrscheinlich eine Phosphorsäureverbindung, deren Natur nicht weiter ermittelt wurde, welche aber beim Eindampfen der salzsauren Lösung zerlegt wird und reichliche Mengen von 3-Methylchlorxanthin liefert. Letzteres scheidet sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade als gelbe krystallinische Masse ab. Die Menge des Rohproductes betrug nach dem Waschen mit Wasser 0.9 g. Es wurde zunächst in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle behandelt und mit Salzsäure wieder gefällt, wobei die Menge auf 0.7 g zurückging. Da das Präparat noch immer schwach gelb gefärbt war, so wurde es jetzt in das Baryumsalz verwandelt, letzteres nochmals mit Thierkohle behandelt und schliesslich das farblose, schön krystallisirte Salz wieder mit Salzsäure zerlegt. Das so gewonnene 3-Methylchlorxanthin zeigte die früher beschriebenen Eigenschaften. Das krystallisirte Präparat enthielt 1 Mol. Wasser, und das getrocknete Product hatte den Chlorgehalt, welcher der Formel $C_6H_5N_4O_2Cl$ entspricht.

0.2425 g Sbst. verloren bei 125—130° 0.0207 g.
$C_6H_5N_4O_2Cl + H_2O$. Ber. H_2O 8.24. Gef. H_2O 8.53.

0.1585 g der getrockneten Substanz gaben 0.1156 g AgCl.
$C_6H_5N_4O_2Cl$. Ber. Cl 17.7. Gef. Cl 18.04.

In Folge der umständlichen Reinigung war die Ausbeute an ganz reinem Product ziemlich gering; trotzdem kann man sagen, dass die ursprüngliche Verwandlung, wie die obigen Zahlen zeigen, mit wenigstens 50 pCt. Ausbeute von Statten geht.

Vergleich der ζ-Methylharnsäure mit der δ-Methylharnsäure und Verwandlung der letzteren in 3-Methylchlorxanthin.

Wie schon oben erwähnt, sind die δ- und ζ-Säure in den äusseren Eigenschaften, Löslichkeit, Krystallwassergehalt, Verhalten in der Hitze, Aussehen und Löslichkeit der Kaliumsalze zum Verwechseln ähnlich. Ein sicheres Unterscheidungsmittel bietet aber das Verhalten gegen Phosphoroxychlorid bei 130°. Unter denselben Bedingungen, unter welchen die ζ-Säure in ungelöstes 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin übergeht, bleibt die δ-Säure grösstentheils unverändert, und der Theil, der angegriffen wird, geht in Lösung. 0.35 g δ-Säure, welche nach der Behrend'schen Methode dargestellt und bei 150° getrocknet war, wurde mit 1½ ccm frisch destillirtem Phosphoroxychlorid 5½ Stunden unter dauernder Bewegung im Oelbad auf 130° erhitzt, und zwar parallel mit einer Probe ζ-Methylharnsäure.

Die Verschiedenheit beider Präparate gab sich schon durch den Anblick des Rohrinhalts nach beendigtem Erhitzen zu erkennen. Denn bei der ζ-Säure war ein krystallinisches, in der Flüssigkeit untersinkendes Pulver entstanden, welches nach dem Abfiltriren und Umlösen aus Ammoniak als reines 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin erkannt wurde, während die unveränderte leichte δ-Säure in der Flüssigkeit suspendirt blieb. Sie wurde nach dem Erkalten vom Phosphoroxychlorid durch Absaugen und Waschen mit Aether befreit, und das Präparat enthielt dann nur noch Spuren von Chlor. Nach einmaligem Lösen in heissem, verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Mineralsäuren war auch der Rest von Chlor verschwunden. Dieser Versuch wurde mit dem gleichen Erfolge viermal ausgeführt, wobei die von Hrn. Behrend uns zur Verfügung gestellte Säure einmal direct verwendet wurde, und dreimal, nachdem sie zuvor in das schön krystallisirende, neutrale Kaliumsalz verwandelt und daraus durch Fällen mit Säuren wieder abgeschieden war.

Die Menge der zurückgewonnenen rohen Säure betrug 85—90 pCt. des angewandten Materials. Der Rest wird von dem Phosphoroxychlorid gelöst und geht dabei theilweise in 3-Methylchlorxanthin über.

Diese Verwandlung erfolgt viel vollständiger, wenn man die Menge des Phosphoroxychlorids vermehrt und die Temperatur etwas steigert. Als 0.4 g der trocknen und fein gepulverten Säure mit 2.4 g Phosphoroxychlorid unter fortwährender Bewegung auf 140—145° erhitzt wurden, war nach 8½ Stunden klare Lösung eingetreten, nach weiterem einstündigem Erhitzen wurde die braunrothe Flüssigkeit unter vermindertem Druck zur Entfernung des Phosphoroxychlorids verdampft und der rückständige Syrup in etwa 100 ccm lauwarmem Wasser gelöst. Es entstand dabei eine gelbrothe Flüssigkeit, welche

von einem geringen amorphen Niederschlag abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Die Erscheinungen waren die gleichen, wie die bei der Verwandlung des 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurins in 3-Methylchlorxanthin. Das letztere schied sich auch hier beim Eindampfen in dem Maasse, wie die in der Flüssigkeit enthaltene Salzsäure wirkte, wahrscheinlich aus einer in Wasser löslichen Phosphorverbindung allmählich als gelbe krystallinische Masse ab. Es wurde über das Baryumsalz gereinigt, zeigte dann die feinen glänzenden Nädelchen des 3-Methylchlorxanthins, welche sich bei schnellem Erhitzen gegen 346—348° zersetzten, und wurde noch durch die weitere Ueberführung in Chlortheobromin (Schmp. 304° corr.) identificirt. Die Reaction verläuft ziemlich glatt, denn die Ausbeute an rohem 3-Methylchlorxanthin betrug 75 pCt., nach dem Reinigen über das Baryumsalz noch 35 pCt. der angewandten δ-Methylharnsäure.

Verwandlung der δ-Methylharnsäure in Tetramethylharnsäure.

Da unser Material nicht ausreichte, um die Methylirung der Verbindung genau zu studiren, so haben wir uns damit begnügt, die Ueberführung in Tetramethylharnsäure festzustellen. Die Säure wurde in der für 3½ Mol. berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und mit der entsprechenden Menge Jodmethyl eine Stunde lang unter öfterem Schütteln auf 100° erhitzt, dann die mit Essigsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit im Vacuum verdampft, der Rückstand mit kalter starker Kalilauge behandelt und die Tetramethylharnsäure mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Präparat zeigte die charakteristische Umwandlung der zuerst aus Wasser oder Alkohol anschiessenden feinen Nadeln in die derbere monokline Form, welche den richtigen Schmelzpunkt hatte.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir auch das neutrale Kaliumsalz der δ-Methylharnsäure beschreiben. Es entsteht unter denselben Bedingungen, wie das Salz der ζ-Säure, wenn man 1g der Säure in 10ccm Doppelnormalkalilauge warm löst, auf Zimmertemperatur abkühlt und mit 20ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei nach kurzer Zeit das Salz in sehr feinen, farblosen, mikroskopischen Nädelchen ausfällt, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Es löst sich leicht in Wasser und giebt beim Uebersättigen mit Salzsäure wieder δ-Methylharnsäure.

Verwandlung der ζ-Methyl- in die δ-Methyl-Harnsäure.

Zuerst haben wir diese für die Beurtheilung der Isomerie besonders interessante Umlagerung mit Hülfe des 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurins ausgeführt. Letzteres wird, wie zuvor schon erwähnt ist, durch Kochen mit verdünnten Säuren, z. B. 5-proc. Salzsäure, ziemlich

rasch unter Abspaltung des Halogens in Methylharnsäure zurückverwandelt, und diese erwies sich bei der Prüfung mit Phosphoroxychlorid als ein Gemisch von δ- und ζ-Säure.

Um das zu beweisen, wurden 0.9 g des Productes nach scharfem Trocknen mit 3.5 ccm frisch destillirtem Phosphoroxychlorid 5½ Stunden unter dauernder Bewegung auf 130—132° erwärmt und nach dem Erkalten der ungelöste Theil filtrirt und mit Aether gewaschen. Seine Menge betrug nach dem Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen durch Säure 0.53 g, während bei der Controllprobe, welche mit der gleichen Quantität reiner ζ-Methylharnsäure genau unter den gleichen Bedingungen angestellt war, dieser Rückstand 0.44 g wog. Im letzten Falle war das Product so gut wie reines 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin, denn es löste sich glatt in 110 Theilen siedendem Wasser. Im anderen Falle dagegen war der Rückstand ein Gemisch von diesem Chlorid mit δ-Methylharnsäure. Zu ihrer Trennung wurden die 0.53 g mit 55 ccm Wasser ausgekocht, wobei das Chlorid völlig in Lösung ging, während 0.3 g chlorfreies Product zurückblieb. Dieses zeigte die Eigenschaften der δ-Methylharnsäure, lieferte beim Lösen in der 10-fachen Volummenge Doppelnormalkalilauge und Versetzen mit der 20-fachen Volummenge absolutem Alkohol das charakteristische Kaliumsalz, insbesondere gab es bei nochmaliger Behandlung mit Phosphoroxychlorid in der oben beschriebenen Weise gar kein unlösliches Chlorid.

In kleiner Menge scheint sich ferner die δ-Methylharnsäure beim Erhitzen des Isomeren mit starker Salzsäure auf 100° zu bilden.

1.5 g ζ-Methylharnsäure wurden mit 30 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 während 9 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus der bald entstandenen klaren Lösung hatte sich zu Ende der Operation eine kleine Menge von hübschen Prismen abgeschieden, welche bei Berührung mit Wasser sofort trübe wurden und aller Wahrscheinlichkeit nach eine unbeständige Verbindung mit Salzsäure waren. Aus der salzsauren Lösung schied sich bei starkem Verdünnen mit Wasser die Methylharnsäure ab. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen bei 150° 1.3 g. Diese wurden mit 5.3 ccm Phosphoroxychlorid 5½ Stunden auf 130° erhitzt und der ungelöste Theil nach dem Filtriren in Ammoniak gelöst und mit Säure gefällt. Als die hierbei ausgefällten 0.8 g mit 90 ccm Wasser ausgekocht wurden und dadurch alles Chlorid entfernt war, enthielt der Rückstand von 0.12 g nur noch Spuren von Chlor, und wir halten ihn nach seinen Eigenschaften, soweit die kleine Menge eine Prüfung zuliess — sie wurde auf dem oben angegebenen Wege in das charakteristische Kaliumsalz verwandelt —, für δ-Methylharnsäure.

Ungleich vollkommener findet die Bildung der letzteren aus dem Isomeren statt beim Erhitzen mit Alkalien, wie folgender Versuch zeigt. 4.5 g krystallwasserhaltige ζ-Säure wurde in 50 ccm Normalkalilauge (wenig mehr als 2 Mol.) heiss gelöst und im verschlossenen Rohr 16 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit roch dann schwach nach Ammoniak und schied beim Erkalten ein Kaliumsalz als dichten, undeutlich krystallinischen Niederschlag ab. Die aus der warmen Lösung durch Salzsäure gefällte Methylharnsäure wurde zur Trennung von Kieselsäure in verdünntem Ammoniak heiss gelöst, durch Ansäuern wieder gefällt und bei 150° getrocknet. Die Prüfung dieses Productes, welches 3.9 g wog, mit Phosphoroxychlorid zeigte, dass es grösstentheils aus δ-Methylharnsäure bestand; denn der unlösliche Rückstand, welcher nach $5^1/_2$-stündiger Behandlung mit Phosphoroxychlorid blieb und welcher nach dem Umlösen aus Ammoniak noch 65 pCt. der angewandten Säure betrug, war frei von Chlor. Um ihn als δ-Methylharnsäure weiter zu charakterisiren, wurde noch das schön krystallisirte, neutrale Kaliumsalz dargestellt. Die aus ihm regenerirte freie Säure löste sich in ca. 600 Theilen siedendem Wasser, und das nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallpulver enthielt auch 1 Mol. Wasser.

0.3367 g Sbst. verloren bei 150° 0.0303.

$C_6H_5N_4O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 9.00. Gef. H_2O 9.00.

Bei erneuter Behandlung mit Phosphoroxychlorid gab das Präparat gar kein unlösliches Chlorid.

Wir schliessen aus diesen Beobachtungen, dass die ζ-Methylharnsäure unter den Bedingungen des Versuches zum grössten Theil in die δ-Verbindung übergegangen war. Vollständig scheint die Umwandlung aber nicht zu sein, denn bei einem zweiten Versuch gab die Behandlung mit Phosphoroxychlorid auch etwas, aber relativ wenig, 3-Methyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin.

Verwandlung der δ-Methyl- in die ζ-Methyl-Harnsäure.

Dieselbe erfolgt beim langen Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100°, ist aber selbstverständlich nicht vollständig, weil die Reaction, wie oben beschrieben, auch im umgekehrten Sinne verläuft.

1 g δ-Methylharnsäure, welche aus der ζ-Verbindung dargestellt und durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid sehr sorgfältig gereinigt war, wurde in 15 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) gelöst, 18 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und dann durch starkes Verdünnen mit kaltem Wasser wieder ausgefällt. Der Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 150° 0.7 g wog, war ein Gemisch von δ- und ζ-Säure; denn bei der Trennung mit Phosphoroxychlorid in der mehrfach beschriebenen Weise wurden 0.21 g 3-Methyl-

2.8-dioxy-6-chlorpurin und 0.2 g unveränderte δ-Methylharnsäure gewonnen.

Oxydation der Monomethylharnsäuren zu Methylallantoïn.

Schon Hill[1]) hat die von ihm entdeckte α-Methylharnsäure mit Permanganat oxydirt und dabei das erste Methylallantoïn gefunden. Er beobachtete, dass dasselbe unter Zersetzung bei 225° schmelze und charakterisirte es noch näher durch Ueberführung in Methylhydantoïn. Die nächste Angabe ähnlicher Art wurde erst in neuester Zeit durch v. Loeben bei der Beschreibung der δ-Methylharnsäure[2]) gemacht. Da die Anwendung des Permanganats ihm unbefriedigende Resultate gab, so benutzte er wieder das ursprünglich von Wöhler und Liebig angewandte Bleisuperoxyd. Er erhielt so mit einer Ausbeute von 26 pCt. ein Methylallantoïn, welches bei 246° schmolz, und welches er deshalb für verschieden von dem Hill'schen Körper hielt. Wir haben nun zum Vergleich alle Monomethylharnsäuren mit Ausnahme der δ-Verbindung, bei welcher uns das Material fehlte und wo auch die v. Loeben'schen Angaben ausreichend sind, der gleichen Reaction unterworfen und dabei vergleichsweise die Oxydation sowohl mit Permanganat, wie mit Bleisuperoxyd ausgeführt. In der Mehrzahl der Fälle führen beide zum Ziel. Nur bei der 1-Methylharnsäure gab das Bleisuperoxyd sehr schlechte, aber das Permanganat um so bessere Resultate. Unsere Versuche haben nun ergeben, dass α-, ζ- und 9-Methylharnsäure dasselbe Methylallantoïn liefern, welches bei raschem Erhitzen bei 248—252° (corr. 255—259°) unter Zersetzung schmilzt und offenbar identisch ist mit dem Product, welches v. Loeben aus δ-Methylharnsäure gewann. Die Angabe von Hill, dass dieses Methylallantoïn schon bei 225° unter Zersetzung schmelze, ist vielleicht durch eine Verunreinigung der Substanz oder auch durch sehr langsames Erhitzen bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zu erklären. Möglicherweise hat auch Hr. Hill für den Versuch keine reine α-Methylharnsäure, welche recht schwer zu gewinnen ist, benutzt. Wir nennen dieses Methylallantoïn jetzt zum Unterschied von dem neu aufgefundenen Isomeren die α-Verbindung. Die isomere β-Verbindung wurde von uns sowohl aus 1-Methyl- wie aus 7-Methyl-Harnsäure erhalten. Sie schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 219—221° (corr. 225—227°) und krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff liefert sie das α-Methylhydantoïn vom Schmp. 180—181° (corr. 184—185°).

Da der Verlauf der Reaction in den verschiedenen Fällen sich etwas ändert, so scheint es nöthig, die einzelnen Versuche anzuführen.

[1]) Diese Berichte 9, 1090.

[2]) Ann. d. Chem. 298, 181.

Oxydation der 7-Methylharnsäure.

Die fein zerriebene Säure wird in ungefähr 15 Theilen siedendem Wasser suspendirt und dann allmählich angeschlämmtes Bleisuperoxyd (ungefähr $1^1/_2$ Mol. auf 1 Mol. Methylharnsäure) eingetragen, bis seine bräunliche Farbe nicht mehr verschwindet. Die Operation dauert bei 3—5 g etwa $^1/_2$ Stunde. Dann wird heiss filtrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit, stark eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 3 g Methylharnsäure 1.2 g schon ziemlich reines β-Methylallantoïn. Für die Analyse wurde das Product nochmals aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und so in grossen, farblosen, schief abgeschnittenen Prismen erhalten. Die an der Luft getrockneten Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, welches bei 100° entweicht.

0.2969 g Sbst. verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 100° 0.0287 g
0.1692 g Sbst. verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 100° 0.0162 g.

$C_5H_8N_4O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 9.47. Gef. H_2O 9.67, 9.57.

Beim Stehen an der Luft wird das Wasser nicht wieder aufgenommen. Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1194 g Sbst.: 33.2 ccm N (14°, 753 mm).
0.1338 g Sbst.: 0.1709 g CO_2, 0.0575 g H_2O.

$C_5H_8N_4O_3$. Ber. N 32.56, C 34.88, H 4.65.
Gef. » 32.41, » 34.88, » 4.77.

Das β-Methylallantoïn schmilzt beim raschen Erhitzen ziemlich constant bei 219—221° (corr. 225—227°) und zersetzt sich unmittelbar hinterher unter Gasentwickelung und Gelbfärbung. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus nach dem Erkalten ziemlich langsam.

Zur Umwandlung in Methylhydantoïn wurden 0.5 g mit 5 ccm 60-procentigem Jodwasserstoff 25 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann in 10 ccm Wasser gegossen, das Jod mit Schwefelwasserstoff reducirt, die Flüssigkeit mit überschüssigem Bleicarbonat geschüttelt und das Filtrat im Vacuum zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser ging das Methylhydantoïn in Lösung und schied sich beim Verdunsten des Filtrats krystallinisch aus. Nach dem Trocknen auf porösem Thon betrug die Menge der Krystalle 0.18 g. Zur völligen Reinigung wurde das Product mit Benzol ausgekocht. Aus der eingeengten benzolischen Lösung schieden sich dann kleine, farblose, kurze Prismen ab, welche den Schmelzpunkt 180—181° (corr. 184—185°) zeigten und offenbar mit dem Methylhydantoïn identisch sind, welches durch Methylirung des Hydantoïns erhalten wurde. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 0.12 g.

Will man die Oxydation der 7-Methylharnsäure mit Permanganat ausführen, so werden 5 g Säure in 250 ccm Wasser und 4.7 g Aetzkali gelöst und bei 2—3° mit einer ebenfalls kalten Lösung von 2.55 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit ist die Operation beendet. Die Lösung wird vom Braunstein filtrirt, sofort mit Salzsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann in die 10-fache Menge siedenden Alkohols gegossen. Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats bleibt ein Syrup, welcher beim Reiben nach einiger Zeit Krystalle abscheidet. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 3 g. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute ist ungefähr dieselbe wie bei der obigen Methode.

Oxydation der 1-Methylharnsäure.

Wie schon erwähnt, gab Bleisuperoxyd hier ein sehr schlechtes Resultat, um so besser bewährte sich das Permanganat. 0.5 g der Säure wurden in 5.5 ccm Normalkalilauge und 10 ccm Wasser gelöst und bei + 3° mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 0.29 g Kaliumpermanganat in 16 ccm Wasser versetzt. Bei dieser Temperatur geht die Oxydation sehr langsam von Statten. Lässt man aber die Flüssigkeit sich spontan erwärmen, so tritt bei 7—8° die Abscheidung des Mangansuperoxyds ein und ist in wenig Minuten beendet. Das Filtrat wurde mit Essigsäure schwach übersättigt, auf dem Wasserbade concentrirt und der Krystallisation überlassen. Nach 15-stündigem Stehen hatte sich das Methylallantoïn in farblosen, grossen Nadeln abgeschieden. Seine Menge betrug 0.4 g, sodass der Process fast quantitativ verlaufen war. Auch nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser betrug die Ausbeute noch immer 0.3 g. Die schönen, farblosen, prismatischen Krystalle enthielten auch 1 Mol. Wasser, welches bei 100° entweicht.

0.1391 g Sbst. verloren bei 100° 0.0131 g.

$C_5H_8N_4O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 9.47. Gef. H_2O 9.42.

Sie schmolzen ferner bei 220—221° (corr. 226—227°) und zersetzten sich hinterher. Sie verhielten sich also genau wie das oben erwähnte β-Methylallantoïn.

Oxydation der 9-Methylharnsäure.

Mit Permanganat wurde sie genau so wie oben bei der 7-Methylverbindung ausgeführt, aber die Isolirung des Methylallantoïns etwas vereinfacht. Dasselbe schied sich krystallinisch ab, als die mit Salzsäure schwach übersättigte, wässrige Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft wurde und dann längere Zeit stehen blieb. Bei Anwendung von 8 g Säure betrug die Menge der Krystalle 1.4 g. Für die Analyse wurden sie aus 60-procentigem Alkohol umgelöst.

Ueber Schwefelsäure an der Luft getrocknet, waren die Krystalle wasserfrei.

0.1667 g Sbst.: 0.2137 g CO_2, 0.0700 g H_2O.

$C_5H_8N_4O_3$. Ber. C 34.88, H 4.65.
Gef. » 34.95, » 4.66.

Beim raschen Erhitzen schmolzen sie gegen 250° unter Zersetzung. Die Krystalle sind der Form des β-Methylallantoïns ziemlich ähnlich; der charakteristische Unterschied beider Methylallantoïne liegt aber im Krystallwassergehalt und im Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punkt.

Das α-Methylallantoïn wird vom Jodwasserstoff ähnlich der β-Verbindung reducirt, wie Hill schon bei seinem Präparat festgestellt hat. Wir haben den Versuch mit dem obigen Producte ausgeführt und dabei ein Methylhydantoïn erhalten, welches bei 155—157° schmolz. Das ist ungefähr der Schmelzpunkt, den E. Salkowski für das aus Sarkosin entstehende Methylhydantoïn gefunden hat (156°), während die älteren Autoren 145° angaben.

Die Oxydation der 9-Methylharnsäure lässt sich auch mit Bleisuperoxyd in der gleichen Art, wie es oben für die 7-Methylharnsäure beschrieben wurde, ausführen, nur ist es nöthig, wegen der geringen Löslichkeit der Säure in Wasser für möglichst feine Vertheilung zu sorgen. Das erhaltene Methylallantoïn schmolz ebenfalls unter Zersetzung zwischen 248° und 250°, und die Ausbeute betrug 26 pCt. der angewandten Säure.

Oxydation der ζ-Methylharnsäure.

Permanganat und Bleisuperoxyd leisten hier ungefähr gleich gute Dienste. Die erstere Methode wurde durch einen grösseren Versuch geprüft, bei welchem 41 g ζ-Methylharnsäure und 21.5 g Kaliumpermanganat in Anwendung kamen. Die Säure wurde in 2 L Wasser unter Zusatz von 34 g Aetzkali, das Permanganat in 2 L reinem Wasser gelöst und beide Flüssigkeiten bei + 2° vermischt. Die Abscheidung des Braunsteins erfolgte ziemlich rasch. Die filtrirte Flüssigkeit wurde dann sofort mit Salzsäure ganz schwach übersättigt und rasch eingedampft, wobei die Reaction der Lösung immer deutlich sauer zu halten ist. Als die Flüssigkeit auf etwa 200 ccm concentrirt war, begann schon in der Wärme die Abscheidung des α-Methylallantoïns. Nach 15-stündigem Stehen in der Kälte waren 13 g des Productes ausgefallen. Die Mutterlauge gab noch weitere 2 g, sodass die Ausbeute ungefähr 37 pCt. des Ausgangsmaterials betrug. Nach dem Umlösen aus kochendem Wasser, wovon ungefähr 8 Theile zum Lösen nöthig sind, zeigte das Product alle Eigen-

schaften, welche oben von dem α-Methylallantoïn angegeben sind. Die lufttrocknen Krystalle waren wasserfrei und gaben folgende Zahlen:

0.128 g Sbst.: 35.6 ccm N (18°, 761 mm).

$C_5H_8N_4O_3$. Ber. N 32.56. Gef. N 32.17.

Zur Sicherheit wurde noch 1 g mit Jodwasserstoff zum Methylhydantoïn reducirt, dessen Schmelzpunkt wieder bei 157—158° gefunden wurde.

Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd, welche genau so wie bei der 7-Methylharnsäure angestellt wurde, betrug die Ausbeute an α-Methylallantoïn 25 pCt. des Ausgangsmaterials. Im Uebrigen zeigte das Präparat dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende.

Oxydation der 3-Methylharnsäure.

Wir verwendeten für den Versuch die Säure, welche aus reinem 3-Methylchlorxanthin durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen war, und bei welcher man die Garantie hat, dass sie frei von den Isomeren ist, welche bei der Methylirung der Harnsäure noch nebenher entstehen. Die Oxydation wurde mit Bleisuperoxyd in der beschriebenen Weise ausgeführt. Die Ausbeute betrug allerdings nur 15 pCt. des Ausgangsmaterials, aber das Product zeigte alle Eigenschaften, welche zuvor für das α-Methylallantoïn angegeben sind.

Bei obigen Versuchen haben wir uns der eifrigen und geschickten Hülfe des Hrn. Dr. Fritz Lehmann erfreut, wofür wir demselben besten Dank sagen.

425. Theodor Posner und Johannes Fahrenhorst: Zur Kenntniss der Disulfone. II. Das Amidosulfonal und Derivate sowie Homologe desselben.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nach den kürzlich veröffentlichten Untersuchungen des Einen von uns[1]) gelingt es, das bis dahin vergeblich gesuchte Disulfon des Amidoacetons, das Amidosulfonal, $NH_2.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$, auf einem Umwege, nämlich aus der Phtalylverbindung, leicht und in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Es war nun zunächst von Interesse, das Amidosulfonal durch einige Derivate näher zu charakterisiren, da Verbindungen, die zugleich Aminbase und Disulfon sind, bisher noch nicht bekannt waren, und es möglich erschien, dass die Nachbarschaft der stark

[1]) Posner, diese Berichte 32, 1239.

elektronegativen Sulfongruppen die basischen Eigenschaften der Amidogruppe in bemerkbarer Weise beeinflussen könnte. Wie schon aus der angeführten Arbeit des Einen von uns hervorgeht, bildet das Amidosulfonal ein wohlcharakterisirtes Chlorhydrat und Chloroplatinat, und die in vorliegender Arbeit dargestellte Benzoylverbindung, sowie die Harnstoff- und Thioharnstoff-Verbindungen zeigen, dass die Eigenschaften einer primären Aminbase in jeder Beziehung erhalten geblieben sind. Es war ferner zu untersuchen, ob die bisher nur bei der Darstellung des Amidoacetondiäthylsulfons ausgeführte Reaction einer ausgedehnteren Anwendung fähig, und ob in ihr vielleicht eine allgemeine Methode zur Gewinnung von Amidosulfonalen gegeben sei.

Um das zu entscheiden, wurden einerseits höhere Ketone, und zwar sowohl aliphatische, als auch ein solches mit einem aromatischen Rest, auf ihre Reactionsfähigkeit in der angegebenen Richtung untersucht. Das Benzophenon wurde in die Reihe nicht mit hineingezogen, da es schon an und für sich nur äusserst schwer mit Merkaptanen reagirt[1]) und ein Erfolg in Folge dessen von vornherein nicht zu erhoffen war. Andererseits wurde die Einwirkung höherer Merkaptane und zwar ebenfalls eines aliphatischen, eines aromatischen und des gewissermaassen zwischen beiden stehenden Benzylmerkaptans auf Acetonylphtalimid studirt.

Die mit höheren Ketonen angestellten Versuche ergaben, dass Phtalimidoacetophenon mit Merkaptan überhaupt nicht reagirt, dass also die gesuchte Sulfonverbindung sich auf dem von Posner eingeschlagenen Wege hier nicht darstellen lässt. Obwohl Gabriel und Posner[2]) beim Amidoaceton nachgewiesen haben, dass die Anwesenheit freier Amidogruppen die Reactionsfähigkeit gegen Merkaptane aufhebt, wurde dennoch auch das Amidoacetophenon in die Untersuchung hineingezogen, da es nicht ausgeschlossen erschien, dass der Eintritt der aromatischen Gruppe eine Aenderung des Verhaltens herbeiführen könnte. Weder auf diesem Wege, noch auch vom Bromacetophenon aus gelang es jedoch, zu dem Amidoacetophenondiäthylsulfon zu gelangen. Bei den höheren aliphatischen Ketonen, von denen Aethylmethylketon und Diäthylketon untersucht wurden, war es überhaupt nicht möglich, aus der Chlorverbindung die Phtalimidoverbindung zu erhalten, hier konnte also ebenfalls der genannte Weg nicht eingeschlagen werden. Mit den entsprechenden Amidoketonen wurden Versuche nicht angestellt, da sie von vornherein aussichtslos erschienen. Von anderen Versuchen zur Darstellung der betreffenden Amidosulfonale wird am Schluss noch die Rede sein.

Im Gegensatz hierzu verlief die Einwirkung höherer Merkaptane auf das Acetonylphtalimid in allen untersuchten Fällen im er-

[1]) Baumann, diese Berichte 18, 888; 19, 2804.
[2]) Diese Berichte 27, 1041.

warteten Sinne. Das Acetonylphtalimid condensirt sich mit allen Merkaptanen ebenso wie mit Aethylsulfhydrat unter Bildung der entsprechenden Merkaptole, die sich leicht zu Disulfonen oxydiren lassen.

Letztere aber zeigen bei der Spaltung ein durchaus verschiedenes Verhalten. Es ergab sich, dass der Eintritt höherer aliphatischer Merkaptanreste eine Aenderung in den Spaltungseigenschaften nicht bewirkt, dass aber die Gegenwart aromatischer Sulfongruppen eine eingreifende und für jeden Fall besondere Verschiebung dieser Eigenschaften herbeiführt.

So liefert das Phtalimidoacetondiamylsulfon bei der Spaltung in quantitativer Ausbeute das entsprechende Amidosulfonal, das dann näher untersucht wurde, während bei dem Phtalimidoacetondibenzylsulfon je nach den Bedingungen entweder eine völlige Zerstörung des Moleküls oder doch die Abspaltung einer Sulfongruppe eintritt. Bei dem Phtalimidoacetondiphenylsulfon endlich verläuft die Spaltung zum kleinen Theil im erwarteten Sinne; zum grössten Theil greift sie tiefer in das Molekül ein, doch bleibt hier der Sulfoncomplex bestehen; dagegen wird die Amidogruppe mit der benachbarten Methylengruppe abgespalten und es entsteht als Hauptproduct Aethylidendiphenylsulfon, $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2$.

Wie aus den Untersuchungen von Autenrieth[1]) hervorgeht, gelingt es nicht, im Chlorsulfonal das Chlor gegen andere Gruppen auszutauschen. Da es fraglich erschien, ob in den Chlorsubstitutionsproducten höherer Ketondisulfone, in denen das Chlor keine endständige Stelle hat, dieses sich ebenso verhalten würde, wurden die Autenrieth'schen Versuche auf das Chloräthylmethylketon und Chlordiäthylketon ausgedehnt. Sie ergaben völlige Analogie mit Autenrieth's Angaben. Es entstehen in beiden Fällen die Chlorsulfonale, doch ist auch bei ihnen ein Ersatz des Chlors gegen die Amidogruppe nicht zu erzielen, sodass die Darstellung von Amidosulfonalen, die sich von höheren Ketonen ableiten, bisher noch nicht verwirklicht werden konnte. Die von dem Einen von uns aufgefundene Methode zur Darstellung von Amidosulfonalen scheint daher zunächst nur für das einfachste Keton und nur unter Anwendung aliphatischer Merkaptane ausführbar zu sein, hier aber die gesuchten Verbindungen stets glatt und in guter Ausbeute zu liefern.

In Folgendem sollen die positiv verlaufenen Versuche kurz mitgetheilt werden. Auf eine nähere Beschreibung der zahlreichen negativen Versuche muss hier verzichtet werden. Dieselbe findet sich an anderer Stelle[2]).

---

[1]) Diese Berichte 24, 172.

[2]) Fahrenhorst, Inaug.-Diss., Greifswald 1899.

Experimenteller Theil.

1. Derivate des Amidosulfonals (Amidoacetondiäthylsulfons).

Es wurden zunächst zur näheren Charakterisirung des Amidosulfonals einige Derivate desselben dargestellt. Das Ausgangsmaterial wurde nach der von Posner (loc. cit.) gegebenen Vorschrift durch Spaltung des Phtalimidosulfonals mit Salzsäure gewonnen.

β-Diäthylsulfonpropylharnstoff,

$$NH_2 . CO . NH . CH_2 . C(SO_2 . C_2H_5)_2 . CH_3.$$

Zur Darstellung wurden äquimolekulare Mengen Amidosulfonalchlorhydrat (2 g) und Kaliumcyanat (0.6 g) in wenig Wasser gelöst und die Lösungen vereinigt. Schon hierbei trat eine Trübung ein, und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade schieden sich krystallinische Flocken aus.

Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser zur Entfernung des Chlorkaliums ausgewaschen und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff in kleinen, schneeweissen Tafeln vom Schmp. 224—225° aus. Der Harnstoff ist schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in heissem Wasser, heissem Alkohol und Eisessig. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1688 g Sbst.: 0.2067 g CO_2. 0.1002 g H_2O.
0.1411 g Sbst.: 11.75 ccm N (10°, 770 mm).
0.1468 g Sbst.: 0.2425 g $BaSO_4$.

$C_8H_{18}N_2S_2O_5$. Ber. C 33.6, H 6.3, N 9.8, S 22.4.
Gef. » 33.4, » 6.6, » 10.1, » 22.7.

β-Diäthylsulfonpropylthioharnstoff,

$$NH_2 . CS . NH . CH_2 . C(SO_2 . C_2H_5)_2 . CH_3.$$

Diese Verbindung entsteht analog dem Oxyharnstoff durch Eindampfen von wässrigen Lösungen äquimolekularer Mengen Amidosulfonalchlorhydrat (2 g) und Rhodankalium (0.7 g). Es bleibt zunächst eine ölige Masse zurück, die erst nach 6—8-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erstarrt. Die feste Masse wurde in heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt der Thioharnstoff in weissen, tafelförmigen Krystallen aus, die bei 201° schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform, kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Eisessig, heissem Wasser und heissem Alkohol.

Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.1684 g Sbst.: 0.1955 g CO_2, 0.0910 g H_2O.
0.1380 g Sbst.: 11.2 ccm N (13°, 770 mm).
0.1384 g Sbst.: 0.3118 g $BaSO_4$.

$C_9H_{18}N_2S_3O_4$. Ber. C 31.8, H 6.0, N 9.3, S 31.8.
Gef. » 31.6, » 6.0, » 9.7, » 31.8.

Di-β-Diäthylsulfonpropylthioharnstoff, $CS[NH.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3]_2$.

3 g Amidosulfonalchlorhydrat wurden in absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit einem Tropfen Phenolphtalein versetzt und mit absolut alkoholischer Kalilauge neutralisirt. Ohne Rücksicht auf das hierbei sich ausscheidende Chlorkalium wurde die Mischung mit einem Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff (5 g) am Rückflusskühler 7 Stunden lang gekocht, bis an der Mündung des Kühlers kaum noch Schwefelwasserstoff entwich. Die Flüssigkeit wurde sodann eingedampft, der schmierige Rückstand mit siedendem absolutem Alkohol aufgenommen und vom zurückbleibenden Kaliumchlorid abfiltrirt. Beim Erhalten scheiden sich feine Krystalle des Thioharnstoffes ab. Derselbe krystallisirt aus Wasser in verfilzten mikroskopischen Nadeln, aus Alkohol in kleinen, vierseitigen Tafeln von rhombischer Grundform. Der Schmelzpunkt liegt bei 159—161°. Der Körper ist schwer löslich in Aether, kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Wasser, leicht in Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol.

Zur Analyse wurde die Substanz einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1617 g Sbst.: 0.2040 g CO_2, 0.0941 g H_2O.
0.1302 g Sbst.: 6.2 ccm N (11°, 749 mm).
0.1660 g Sbst.: 0.3643 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{32}N_2S_5O_8$. Ber. C 34.1, H 6.1, N 5.3, S 30.3.
Gef. » 34.4, » 6.4, » 5.6, » 30.1.

Phenyl-β-Diäthylsulfonpropylthioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$.

1.5 g Amidosulfonalchlorhydrat wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und zur Lösung die berechnete Menge Kalilauge gefügt, um die Base in Freiheit zu setzen (5 ccm 1/1 norm. KOH). Die Mischung wurde mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl (0.7 g) versetzt, ungefähr 10 Minuten gekocht und dann in Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein Oel aus, das in kurzer Zeit zu weissen Flocken erstarrte. Sie wurden aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 173—174°, die schwer löslich sind in Aether, kaltem Wasser, kaltem Alkohol und kaltem Benzol, leichter in heissem Wasser, leicht in Eisessig, Chloro-

form, heissem Alkohol und heissem Benzol. Die Analysensubstanz wurde bei 100° getrocknet.

0.1548 g Sbst.: 0.2520 g CO_2, 0.0886 g H_2O.
0.1252 g Sbst.: 8.5 ccm N (7.5°, 756.5 mm).
0.1576 g Sbst.: 0.2917 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{29}N_3S_2O_4$. Ber. C 44.4, H 5.8, N 7.4, S 25.4.
Gef. » 44.4, » 6.8, » 8.2, » 25.4.

Benzoylamidosulfonal (β-Diäthylsulfonpropylbenzamid),
$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . C(SO_2 . C_2H_5)_2 . CH_3$.

1 g Amidosulfonalchlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, dazu nach der Schotten-Baumann'schen Methode etwas mehr, als die äquivalente Menge Benzoylchlorid (1 g) hinzugefügt und die Mischung unter Schütteln mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis sie auch nach längerem Umschütteln alkalisch reagirte. Es schied sich, während das Benzoylchlorid allmählich in Lösung ging, ein gelbliches Oel aus, das nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen erstarrte.

Die feste Masse wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Benzoylverbindung scheidet sich zuerst als Oel aus, das in kurzer Zeit besonders beim Reiben mit einem Glasstab zu feinen vierseitigen Tafeln mit abgeschrägten Ecken erstarrt. Die Krystalle erweichen bei 96° und schmelzen bei 98—100°. Sie sind, ausser in kaltem Wasser, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1500 g Sbst.: 5.5 ccm N (12°, 761 mm).
0.1238 g Sbst.: 0.1704 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{21}O_5S_2N$. Ber. N 4.0, S 18.4.
Gef. » 4.3, » 18.9.

2. Versuche zur Darstellung von Amidosulfonalen aus Aethylmerkaptan und höheren Ketonen.

Während das Chlor im Chloraceton sehr leicht beweglich ist, zeigt es im Methyl-α-chloräthylketon[1]) eine bedeutend grössere Stabilität. So gelang es unter den verschiedensten Bedingungen nicht, das Chlorketon mit Phtalimidkalium zu condensiren und zum Phtalimidoäthylmethylketon zu gelangen.

Es wurde daher versucht, das Chloräthylmethylketon direct mit Aethylmerkaptan zu condensiren, um vielleicht von dem zu erwartenden Chlorsulfonal durch Austausch des Chlors gegen die Amidogruppe zum entsprechenden Amidosulfonal zu gelangen. Nach mehrfachen Versuchen wurde auf folgende Arbeitsweise eine befriedigende Ausbeute an Chloräthylmethylketondiäthylsulfon erhalten: In eine Mischung äquivalenter Mengen Chloräthylmethylketon (5 g) und Aethylmerkaptan

[1]) Vladesco, Bull. de la soc. chim. [3] 6, 408, 807.

(7 g) wurde unter Wasserkühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die Lösung unter Wasserausscheidung trübte. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und das sich hierbei als weisses Oel am Boden ausscheidende

Methyl-α-Chloräthylketonäthylmerkaptol,
$CH_3 . CHCl . C(S . C_2H_5)_2 . CH_3$,

der Flüssigkeit durch zweimaliges Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff entzogen. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wurde abgehoben und unter wiederholtem Zusatz verdünnter Schwefelsäure und anhaltendem Durchschütteln mit Kaliumpermanganatlösung bis zur dauernden Rothfärbung oxydirt ohne Rücksicht auf die dabei auftretende starke Erwärmung. Nachdem die Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefeldioxyd entfärbt war, wurde die Tetrachlorkohlenstoffschicht von der wässrigen Lösung getrennt und letztere noch zweimal mit Kohlenstofftetrachlorid ausgeschüttelt. Nach Verdampfen desselben blieb ein wasserhelles, farbloses Oel von eigenthümlich unangenehmem Geruch zurück. Nach 6—8 Stunden erstarrte es völlig zu einer krystallinischen Masse, die auf Thon abgepresst wurde. Die Ausbeute betrug 50—80 pCt. des angewandten Chlorketons.

Der Körper war, wie die Analysen zeigen, das erwartete

Methyl-α-Chloräthylketondiäthylsulfon,
$CH_3 . CHCl . C(SO_2 . C_2H_5)_2 . CH_3$,

und wurde aus sehr verdünntem Alkohol oder viel Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich zunächst als Oel aus, das nach 1—2 Tagen zu feinen Nadeln erstarrt. Die Krystalle sind meist sehr klein, nur einmal wurden bis 1 cm lange, büschelförmig angeordnete Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt ist 70—71°. Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Benzol und Aether, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, heissem Wasser, heissem Benzol und Aether. Er wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1710 g Sbst.: 0.2161 g CO_2, 0.1000 g H_2O.
0.1214 g Sbst.: 0.2018 g $BaSO_4$.
0.1833 g Sbst.: 0.0932 g AgCl.

$C_8H_{17}O_4S_2Cl$. Ber. C 34.7, H 6.2, S 23.2, Cl 12.9.
Gef. » 34.5, » 6.5, » 22.8, » 12.6.

Das Methylchloräthylketondiäthylsulfon condensirt sich jedoch ebensowenig wie das einfache Chlorketon mit Phtalimidkalium und auch der directe Ersatz des Chlors durch die Amidogruppe durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak erwies sich als unmöglich.

Die mit dem Chlordiäthylketon ausgeführten Versuche ergaben im Allgemeinen genau dieselben Resultate, wie die bei dem Chloräthylmethylketon beschriebenen. Da die Arbeitsweise in beiden

Fällen die gleiche war, so erübrigt ein näheres Eingehen auf die Versuchsbedingungen. Ebenso wenig, wie beim Chloräthylmethylketon, konnte auch bei dem Chlordiäthylketon eine Vereinigung mit Phtalimidkalium erzielt werden. Mit Aethylmercaptan condensirt es sich unter den gleichen Bedingungen zum

Chlordiäthylketonäthylmerkaptol,
$CH_3 . CHCl . C(S . C_2H_5)_2 . CH_2 . CH_3$.

Oxydirt man dasselbe in der beschriebenen Weise in Tetrachlorkohlenstofflösung, so resultirt schliesslich ein gelbes Oel, das auch nach monatelangem Stehen nicht fest zu erhalten war. Bei mehrstündigem Stehen in einer Kältemischung wird es zähflüssig und hinterlässt, auf Thon gebracht, einen weissen Rückstand. Derselbe ist zweifellos das

Chlordiäthylketondiäthylsulfon,
$CH_3 . CHCl . C(SO_2 . C_2H_5)_2 . CH_2 . CH_3$.

Die Substanz schmilzt, auf Thon abgepresst, bei 47—49°. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Ein Austausch des Chlors im Chlordiäthylketondiäthylsulfon gegen die Amidogruppe scheint, übereinstimmend mit den in den niedrigeren Gruppen gemachten Erfahrungen, auch hier nicht möglich zu sein.

Das Acetophenon condensirt sich nach Baumann[1]) bedeutend schwerer mit Merkaptanen, als die aliphatischen Ketone. Bei den substituirten Acetophenonen scheint nun diese Reactionsträgheit noch bedeutend vermehrt zu sein; wenigstens gelang es nicht, trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen eine Condensation des Phtalimido-, Brom- und Amido-Acetophenons mit Aethylmerkaptan zu erzielen.

3. Versuche zur Darstellung von Amidosulfonalen aus Aceton und höheren Merkaptanen.

Phtalimidoacetonamylmerkaptol,
$C_6H_4<^{CO}_{CO}>N . CH_2 . C(S . C_5H_{11})_2 . CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Acetonylphtalimid in der sechsfachen Menge 90-proc. Essigsäure gelöst, dazu die gleiche Menge Amylmerkaptan (auf 20 g Phtalimidoaceton 21 g Merkaptan) gefügt und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Sie trübt sich dabei bald und trennt sich schliesslich in zwei Schichten. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schied sich ein farbloses Oel aus, das nach einigen Stunden, besonders leicht bei guter Kühlung, kry-

[1]) Diese Berichte 18, 888.

stallinisch erstarrte. Die Masse wurde abfiltrirt und mit möglichst kaltem Wasser ausgewaschen.

Zur Reinigung löst man das Phtalimidoacetonamylmerkaptol in soviel Alkohol, dass bei 40° noch Alles in Lösung bleibt, und stellt die Flüssigkeit in eine Kältemischung. Der Körper krystallisirt dann in langen Nadeln, die abfiltrirt und mit wenig eiskaltem Alkohol nachgewaschen werden. Das Merkaptol ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwer dagegen in Wasser und kaltem Alkohol. Es schmilzt bei 43—44°. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1672 g Sbst.: 0.3902 g CO_2, 0.1250 g H_2O.
0.1796 g Sbst.: 5.7 ccm N (18°, 772 mm).
0.2071 g Sbst.: 0.2530 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{31}NO_2S_2$. Ber. C 64.1, H 7.9, N 3.6, S 16.3.
Gef. » 63.6, » 8.3, » 3.7, » 16.7.

Phtalimidoacetondiamylsulfon,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_3.$$

Zur Oxydation löst man das Phtalimidoacetonamylmerkaptol ohne Erwärmung in viel Eisessig und fügt zu dieser Lösung Kaliumpermanganat, bis die Flüssigkeit dauernd roth gefärbt erscheint. Hierbei scheidet sich das Phtalimidoacetondiamylsulfon als zähe Masse aus. Die Lösung wird sodann durch Einleiten von schwefliger Säure entfärbt und das Sulfonal durch Wasserzusatz völlig ausgefällt. Da es nur langsam fest wird, thut man gut, es erst nach eintägigem Stehen abzufiltriren. Es ist besonders bei grösseren Mengen nöthig, die Oxydation zu wiederholen, da ein Teil des Merkaptols sich leicht derselben entzieht. Das Disulfon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 135° schmelzen. Es ist schwer löslich in Wasser, Ligroïn, kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, heissem Alkohol und heissem Aether. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen:

0.2556 g Sbst.: 0.5120 g CO_2, 0.1620 g H_2O.
0.1978 g Sbst.: 5.6 ccm N (17°, 762 mm).
0.1320 g Sbst.: 0.1370 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{31}NS_2O_6$. Ber. C 55.1, H 6.8, N 3.1, S 14.0.
Gef. » 54.7, » 7.0, » 3.3, » 14.3.

Das Phtalimidoacetondiamylsulfon liefert bei der Behandlung mit Salzsäure in quantitativer Ausbeute das erwartete Amidoacetondiamylsulfon. Die Darstellung dieser Verbindung geschieht am besten in folgender Weise. Das Sulfonal wird mit der zwei- bis dreifachen Menge concentrirter Salzsäure 4 Stunden im Einschlussrohr auf 175—180° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Rohr mit Krystallen

von Phtalsäure und einigen schwarzen Harzklumpen erfüllt. Die Masse wird in Wasser gegossen, filtrirt und der gesammte Rückstand mit Wasser ausgekocht, wobei das Harz zum grössten Theil in Lösung geht. Nach dem Erkalten und Filtriren wird diese Lösung mit der ersten vereinigt. Die Flüssigkeit wird nun mit concentrirtem Ammoniak übersättigt. Hierbei scheidet sich eine braune, flockige, ausserordentlich voluminöse Masse aus, sodass die Lösung zu einem dicken Brei erstarrt. Der ausgeschiedene Körper wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und ist das erwartete Amidoacetondiamylsulfon, $NH_2 . CH_2 . C(SO_2 . C_5H_{11})_2 . CH_3$. Dasselbe soll weiter unten im Zusammenhang mit einigen Derivaten näher beschrieben werden.

Kocht man das Phtalimidacetondiamylsulfon mit starker Kalilauge in kleinen Portionen wenige Minuten, so geht es in Lösung, während sich an der Oberfläche eine Oelschicht abscheidet. Dieselbe erstarrt beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser zu einem festen Kuchen. Der neue Körper erweist sich als das in Kalilauge schwer lösliche Kaliumsalz der Diamylsulfonacetonphtalaminsäure, $KOOC . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . C(SO_2 . C_5H_{11})_2 . CH_3$.

Löst man dasselbe in wenig absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit viel Aether, so scheidet es sich nach eintägigem Stehen in weissen, schönen Krystallen aus, die nach vorherigem Erweichen bei 151—152° schmelzen. Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

0.1257 g Sbst.: 0.1197 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{33}O_7NS_2K$. Ber. S 12.5. Gef. S 12.6.

Aus der Lösung des Kaliumsalzes in Wasser fällt auf Zusatz von Salzsäure die

Diamylsulfonacetonphtalaminsäure,
$HOOC . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . C(SO_2 . C_5H_{11})_2 . CH_3$,

als weisse, schleimige Masse aus, die sich schnell zusammenballt und in wenigen Stunden zu einem spröden, glasartigen Klumpen erstarrt. Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen unscharf zwischen 65—70°. Zur Analyse wurde die aus dem reinen Kaliumsalz gefällte und bei 40—50° getrocknete Säure benutzt.

0.2089 g Sbst.: 6.1 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{21}H_{33}O_7NS_2$. Ber. N 2.9. Gef. N 3.4.

Salze: Das Ammoniumsalz dissociirt beim Eindampfen der Lösung der Säure in Ammoniak. Es scheidet sich daher die Säure aus. Das Kaliumsalz ist bereits oben beschrieben worden. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung fällt das Silbersalz in weissen Flocken, die sich am Licht langsam schwärzen. Das Baryumsalz, Bleisalz und Calciumsalz bilden ebenfalls weisse, flockige Niederschläge.

Kocht man die Phtalaminsäure einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sie sich in Phtalsäure und Amidoacetondiamylsulfon, doch scheint die Darstellung des letzteren durch directe Spaltung der Phtalimidoverbindung vortheilhafter zu sein.

Amidoacetondiamylsulfon, $NH_2 . CH_2 . C(SO_2 . C_5 H_{11})_2 . CH_3$.

Die auf oben beschriebene Weise gewonnene Base wird zu ihrer Reinigung in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Sodann bringt man die Flüssigkeit schnell in Eiswasser und lässt unter Umrühren und Einimpfen von etwas fester Substanz erkalten. Bei dieser Arbeitsweise scheidet sich das Sulfonal als weisse, aus feinen Nadeln bestehende, äusserst voluminöse Masse aus. Es erweicht bei 80° und schmilzt bei 104—106°. Der Körper ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich. Er wurde im Vacuum getrocknet, hält aber sehr hartnäckig etwas Flüssigkeit zurück.

0.1648 g Sbst.: 0.2833 g CO_2, 0.1398 g H_2O.
0.1895 g Sbst.: 6.8 ccm N (14°, 770 mm).
0.1318 g Sbst.: 0.1856 g $BaSO_4$.
0.1188 g Sbst.: 0.1745 g $BaSO_4$.

$C_{13} H_{29} NS_2 O_4$. Ber. C 47.7, H 8.9, N 4.3, S 19.6.
Gef. » 46.9, » 9.4, » 4.3, » 19.3, 20.2.

Die Base löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure. Versetzt man diese Lösung mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich das Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat, $HCl . NH_2 . CH_2 . C(SO_2 . C_5 H_{11})_2 . CH_3$, zunächst als Oel ab, das beim Reiben mit dem Glasstab und Impfen mit etwas fester Substanz zu feinen, farblosen Nadeln erstarrt. Dieselben werden abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Aus der Mutterlauge fällt man am besten durch Ammoniak die noch gelösten Mengen als freie Base aus und behandelt sie noch einmal in gleicher Weise. Das Chlorhydrat ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und daher nur durch Fällung mit starker Salzsäure rein zu erhalten. Es sintert bei 77° und schmilzt bei 85—88°.

0.2292 g Sbst.: 0.0881 g AgCl.

$C_{13} H_{30} O_4 NS_2 Cl$. Ber. Cl 9.8. Gef. Cl 9.5.

Der Körper zeigt auf der Zunge zuerst einen säuerlichen, dann intensiv bitteren Geschmack.

Das Chloroplatinat, $PtCl_4[HCl . NH_2 . CH_2 . C(SO_2 . C_5 H_{11})_2 . CH_3]_2$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des

Chlorhydrats aus und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelben, massigen Nadeln, die bei 219—220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1773 g Sbst.: 0.0330 g Pt.

$C_{26}H_{60}O_8S_4Cl_6N_2Pt$. Ber. Pt 18.3. Gef. Pt 18.6.

β-Diamylsulfonpropylharnstoff,
$NH_2 . CO . NH . CH_2 . C(SO_2 . C_5H_{11})_2 . CH_3$.

Giesst man die wässrigen Lösungen äquimolekularer Mengen Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat (2 g) und Kaliumcyanat (0.5 g) zusammen, so tritt sofort eine Fällung ein. Nach dem Eindampfen der Lösung bleibt der Harnstoff neben Chlorkalium als feste weisse Masse zurück. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol, den man, um unveränderte Base in Lösung zu halten, mit etwas Salzsäure versetzt hat, in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 215—216°. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser, Aether, Chloroform und Ligroïn.

0.1497 g Sbst.: 0.1937 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{30}N_2O_5S_2$. Ber. S 17.3. Gef. S 17.8.

β-Diamylsulfonpropylthioharnstoff,
$NH_2 . CS . NH . CH_2 . C(SO_2 . C_5H_{11})_2 . CH_3$.

Dieser Harnstoff entsteht beim Eindampfen wässriger Lösungen des Amidosulfonals (2 g) mit Rhodankalium (0.8 g). Es bleibt ein gelbes Oel zurück, das nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad völlig fest wird. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol unter Thierkohlezusatz ausgekocht und die heisse Lösung filtrirt. Beim Zusatz von Wasser zu derselben scheidet sich der Thioharnstoff als Oel aus und erstarrt beim Reiben mit einem Glasstab zu einer aus feinen Nadeln bestehenden, sehr voluminösen Masse. Der Körper sintert bei 144° und schmilzt bei 148—149°. In den meisten Lösungsmitteln löst er sich leicht, schwer dagegen in Wasser und Ligroïn. Er wurde bei 100° getrocknet.

0.1537 g Sbst.: 0.2786 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{30}N_2O_4S_3$. Ber. S 24.9. Gef. S 24.9.

Di-β-Diamylsulfonpropylthioharnstoff,
$CS:[NH . CH_2 . C(SO_2 . C_5H_{11})_2 . CH_3]_2$.

2 g Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit alkoholischer Kalilauge schwach alkalisch gemacht und nach Zusatz von 6 g Schwefelkohlenstoff 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei Schwefelwasserstoff entwich. Nach Vertreiben des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs wurde die Flüssigkeit vom Chlorkalium abfiltrirt und das heisse Filtrat mit Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Thio-

harnstoff als voluminöse weisse Masse aus. Er lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 125 – 126°. In Wasser und Ligroïn ist er schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Substanz wurde im Benzolbad getrocknet.

0.1191 g Sbst.: 0.2017 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{56}N_2S_5O_8$. Ber. S 23.0. Gef. S 23.3.

Phenyl-β-Diamylsulfonpropylthioharnstoff.

$C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_3$.

Die alkoholische, mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte Lösung von 2 g Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat wurde nach Zusatz von 1 g Phenylsenföl 10 Minuten gekocht und dann in Wasser gegossen. Der Thioharnstoff scheidet sich hierbei als Oel aus, das bald flockig erstarrt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 154°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ebenso wie bei dem beschriebenen Di-β-Diamylsulfonpropylthioharnstoff. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.2295 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{34}N_2S_3O_4$. Ber. S 20.8. Gef. S 21.0.

Behandelt man das Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode, so erhält man ein Benzoylderivat. Dasselbe war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen, sondern wurde stets als Oel erhalten und daher nicht analysirt.

Das Verhalten des Amidoacetondiamylsulfons zeigt also, dass auch in dieser Verbindung die charakteristischen Eigenschaften einer primären Aminbase trotz des Eintritts der beiden negativen Sulfongruppen unverändert erhalten geblieben sind.

Phtalimidoacetonbenzylmerkaptol,

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2.C(S.CH_2.C_6H_5)_2.CH_3$.

Löst man Acetonylphtalimid (10 g) in der sechsfachen Menge 90-procentiger Essigsäure, fügt zur Lösung etwas mehr, als die für zwei Moleküle berechnete Merkaptanmenge (13 g) und leitet in die Flüssigkeit Chlorwasserstoff, so tritt sehr bald Condensation ein. Das Merkaptol scheidet sich zunächst in Oeltropfen aus, die bald krystallinisch erstarren, bis gegen Ende der Reaction der Boden des Gefässes mit einer dicken Krystallschicht bedeckt ist. Zur Vollendung der Condensation ist es zweckmässig, das Einleiten der Salzsäure etwas länger, als zur Sättigung nöthig ist, fortzusetzen. Der Körper wird sodann durch Wasserzusatz völlig ausgefällt, filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Das Merkaptol löst sich in der Wärme leicht in sehr

wenig Benzol und scheidet sich nach eintägigem Stehen in derben, trüben Krystallen aus, die bei 137—138° schmelzen. Es ist schwer löslich in Wasser und Aether, ferner in Benzol, Eisessig, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte, leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, heissem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

0.1655 g Sbst.: 0.4196 g CO_2, 0.0880 g H_2O.
0.1466 g Sbst.: 4 ccm N (11°, 765 mm).
0.1471 g Sbst.: 0.1565 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{23}O_5S_2N$. Ber. C 69.3, H 5.3, N 3.2, S 14.8.
Gef. » 69.1, » 5.9, » 3.3, » 14.6.

Phtalimidoacetondibenzylsulfon,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.CH_2.C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2.CH_3.$$

Man löst je 20 g des rohen, feuchten Merkaptols in ungefähr 1 L Eisessig unter mässigem Erwärmen auf und fügt zur warmen Lösung unter öfterem Durchschütteln Kaliumpermanganat-Lösung, bis auch nach längerem Stehen die Flüssigkeit roth gefärbt bleibt. Hierbei scheidet sich neben Braunstein das in Wasser schwer lösliche Phtalimidoacetondibenzylsulfon aus. Darauf entfärbt man die ganze Masse durch Schwefeldioxyd, fällt mittels Wasserzusatz das Disulfon völlig aus und saugt es ab. Dem so erhaltenen Sulfon ist jedoch stets noch etwas Merkaptol beigemengt, und zwar um so mehr, je weniger Eisessig man bei der Oxydation angewandt hat. Zum Umkrystallisiren aus Eisessig zwecks Trennung der beiden Körper sind grosse Mengen des Lösungsmittels nöthig, und zum Weiterverarbeiten genügt es, das Product mit etwas Eisessig einige Zeit auszukochen. Aus der Flüssigkeit erhält man beim Erkalten noch etwas Sulfon, und auch aus dem Filtrat lassen sich durch erneute Behandlung mit Permanganat noch kleinere Mengen desselben gewinnen. Das Phtalimidoacetondibenzylsulfon krystallisirt aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmp. 244—245°. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, etwas leichter in heissem Eisessig, leicht in Chloroform. Sie wurde bei 100° getrocknet.

0.1470 g Sbst.: 0.3242 g CO_2, 0.0700 g H_2O.
0.1325 g Sbst.: 3.3 ccm N (15°, 756 mm).
0.1777 g Sbst.: 0.1711 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{23}O_6S_2N$. Ber. C 60.4, H 4.6, N 2.8, S 13.0.
Gef. » 60.1, » 5.3, » 2.9, » 13.2.

Bei der Spaltung des Phtalimidoacetondibenzylsulfons mit Salzsäure entsteht eine schwefelhaltige Base nur in äusserst geringer Menge. Zum grössten Theil scheint neben der Bildung von Phtalsäure auch eine Abspaltung der Amidogruppe und der beiden Benzylsulfongruppen, also eine völlige Zerstörung des Moleküls, stattzufinden;

denn die Flüssigkeit entwickelte beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure heftigen Benzylmerkaptangeruch, was auf die Anwesenheit einer Benzyl-Sulfon- oder -Sulfin-Säure schliessen lässt. Ferner war Ammoniak stets in beträchtlicher Menge nachzuweisen.

Da die Spaltung des Sulfons mit Salzsäure nicht zu dem gewünschten Ziel führte, wurde versucht, durch Einwirkung von Kalilauge zunächst die Dibenzylsulfonacetonphtalaminsäure zu erhalten, um vielleicht von dieser zu dem gesuchten Amidosulfonal zu gelangen.

Kocht man Phtalimidoacetondibenzylsulfon mit concentrirter Kalilauge in kleinen Portionen zu je 2 g einige Minuten, so färbt es sich zunächst stellenweise gelbroth und geht dann in Lösung, während sich an der Oberfläche eine gelbe Oelschicht abscheidet. Giesst man die Flüssigkeit in Wasser, so entsteht ein weisser Niederschlag. In Lösung befindet sich als Kaliumsalz eine Säure.

Das Ungelöste erweist sich zum grossen Theil als unverändertes Disulfon, dem in kleinen Mengen ein anderer Körper beigemengt ist. Beide lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Sulfonal schwer löslich ist, von einander trennen. Beim Verdünnen der von diesem abfiltrirten Mutterlauge scheidet sich der neue Körper in weissen Krystallbüscheln ab. Sein Schmelzpunkt liegt nicht ganz scharf bei 85°. Die erhaltenen Mengen reichten jedoch zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

Aus dem alkalischen Filtrat schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure eine Säure als weisser, schleimiger Niederschlag aus, während zugleich meist der Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat. Da der Niederschlag bei allen Versuchen, ihn zu filtriren, in kurzer Zeit jedes Filter verstopfte, wurde die Flüssigkeit 2 — 3 Tage stehen gelassen, bis sich der Körper völlig abgesetzt hatte. Sodann wurde die klare Flüssigkeit von dem zähen, gummiartigen Bodensatz abgegossen und letzterer auf Thon gebracht. Die Mutterlauge wurde zweimal ausgeäthert, wobei nach Verdampfen des Aethers noch kleine Mengen der Säure zurückblieben.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln. Um sie rein zu erhalten, ist zweimaliges Umkrystallisiren nöthig. Sie schmilzt in ganz reinem Zustand bei 193 — 194°, der Schmelzpunkt wird aber durch kleine Beimengungen beträchtlich heruntergedrückt. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig.

Die Ausbeuten sind sehr gering. Sie werden am besten, wenn man in kleinen Portionen arbeitet und nicht länger kocht, als bis eben alles Disulfon in Lösung gegangen ist. Durch längeres Erhitzen tritt vollständige Spaltung ein.

Die Analysen ergaben nun, dass hier nicht die erwartete Phtalaminsäure vorliegt, sondern dass durch Einwirkung der Kalilauge noch eine der beiden Benzylsulfongruppen abgespalten ist.

Es ist anzunehmen, dass diese Abspaltung hier in gleicher Weise geschieht, wie es von Autenrieth [1]) bei dem β-Diphenylsulfonbuttersäureester beobachtet ist. Er fand, dass letzterer beim Kochen mit Kalilauge nicht nur Verseifung erleidet, sondern auch eine Sulfongruppe unter Bildung von Benzolsulfinsäure abspaltet. Nach Analogie dieser Beobachtungen konnte im vorliegenden Falle die Spaltung unter Bildung einer ungesättigten

β-Benzylsulfonallylphtalaminsäure

vor sich gegangen sein nach der Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.\dot{C}H_2$$
$$\dot{C}(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2 + H_2O$$
$$\dot{C}H_3$$
$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\CO.NH.\ddot{C}H\end{matrix}$$
$$\ddot{C}.SO_2.CH_2.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2.SO_2H.$$
$$\dot{C}H_3$$

Die entstandene Säure addirt kein Brom, was zunächst gegen ihre ungesättigte Natur sprechen würde; doch hat schon Autenrieth [2]) die Erfahrung gemacht, dass die Anwesenheit der stark negativen Sulfongruppen die Additionsfähigkeit für weitere negative Atome aufhebt. Die Anwesenheit von Benzylsulfinsäure wurde im Filtrat von der beschriebenen Säure durch den beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure auftretenden Benzylmerkaptangeruch erwiesen. Die Analysensubstanz wurde bei 105° getrocknet.

0.1326 g Sbst.: 0.2943 g CO_2, 0.0714 g H_2O.
0.1172 g Sbst.: 0.2569 g CO_2, 0.0586 g H_2O.
0.0825 g Sbst.: 0.1803 g CO_2, 0.0449 g H_2O.
0.0980 g Sbst.: 3.1 ccm N (8°, 763 mm).
0.1629 g Sbst.: 5.7 ccm N (17°, 764 mm).
0.1155 g Sbst.: 0.0772 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{17}NSO_5$.

Ber.	C 60.2,		H 4.7.		N 3.9,	S 8.9.	
Gef.	» 60.5,	59.8, 59.6,	» 6.0,	5.5, 6.0,	» 3.9,	4.1,	» 9.2.

Diese Resultate, sowie das im Folgenden beschriebene Verhalten der Säure gegen Salzsäure, lassen kaum einen Zweifel darüber, dass die Säure in der That β-Benzylsulfonallylphtalaminsäure ist.

[1]) Ann. d. Chem. 259, 338, 366.
[2]) loc. cit. S. 341.

Die Formel der ursprünglich erwarteten Dibenzylsulfonacetonphtalaminsäure verlangt:

$C_{28}H_{25}NS_2O_7$. Ber. C 58.8, H 4.5, N 2.7, S 12.4,

ist also völlig ausgeschlossen.

Um über die Natur der oben beschriebenen Säure näheren Aufschluss zu erhalten, wurde sie der Behandlung mit Salzsäure unterworfen in der Hoffnung, durch Abspaltung des Phtalimidrestes zu einer Base zu gelangen. Es bildete sich hierbei auch wirklich eine Base, doch zeigten die Analysen das überraschende Resultat, dass dieselbe keinen Schwefel mehr enthielt.

Die rohe Phtalaminsäure wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 2 Stunden mit concentrirter Salzsäure gekocht. Sie ging dabei allmählich in Lösung, bis auf geringe Mengen eines braunen Oels. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit mit weissen Krystallen erfüllt, die durch die Analyse und die Bildung des beim Erhitzen in langen Nadeln vom Schmp. 128° sublimirenden Anhydrids als Pthalsäure identificirt wurden.

0.1838 g Sbst.: 0.3892 g CO_2, 0.0662 g H_2O.

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.8, H 3.6.
Gef. » 57.7, » 4.0.

In der salzsauren Lösung befand sich das Chlorhydrat einer Base. Um diese von ebenfalls vorhandenem, durch weitergehende Spaltung gebildetem Chlorammonium zu trennen, wurde die von der Phtalsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt. Es schied sich ein Oel aus, das durch dreimaliges Ausäthern der Lösung entzogen wurde. Nach Verdampfen des Aethers blieb die freie Base als gelbes Oel von dem eigenthümlichen Geruch der gewöhnlichen aliphatischen Amine zurück, das nach einigen Stunden zu feinen Nadeln erstarrte, die, auf Thon abgepresst, bei 84—85° schmolzen.

Fügte man zu der noch öligen Base einige Tropfen concentrirte Salzsäure, so erstarrte sie momentan zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse. Das so erhaltene Chlorhydrat krystallisirte aus wenig absolutem Alkohol in glänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 195—200° und ist in Wasser nicht ganz leicht löslich.

Der Körper erwies sich, wie bemerkt, als schwefelfrei. Die Analysen des Chlorhydrats und des weiter unten beschriebenen Chloroplatinats machen es wahrscheinlich, dass hier ein

β-Benzylallylamin, $NH_2 . CH_2 . C(CH_2 . C_6H_5) : CH_2$,

vorliegt, dass also beim Kochen der Phtalaminsäure mit Salzsäure ausser dem Phtalimidrest noch die Gruppe SO_2 abgespalten ist. Die Bildung einer solchen Base durch Abspaltung von Schwefligsäure ohne gleichzeitige Abspaltung des daran hängenden Benzylrestes erscheint allerdings etwas befremdlich und soll, da auf eine eingehende

Untersuchung verzichtet werden musste, nur mit Vorbehalt mitgetheilt werden; doch lassen die Analysenresultate sowohl, als auch das Verhalten der Base kaum eine andere Deutung zu.

Dass eine primäre Base vorliegt, zeigt der beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge auftretende intensive Isonitrilgeruch. Für die ungesättigte Natur der Verbindung spricht folgender Versuch: Fügt man zu der Lösung der Base in Chloroform verdünnte chloroformische Bromlösung, so tritt augenblicklich Entfärbung ein, ohne dass Bromwasserstoffentwickelung zu bemerken ist.

Die Analysen des sehr schwer verbrennbaren Chlorhydrats lieferten folgende Zahlen:

0.1387 g Sbst.: 0.3285 g CO_2, 0.0990 g H_2O.
0.1497 g Sbst.: 0.3480 g CO_2, 0.1055 g H_2O.
0.1535 g Sbst.: 10.2 ccm N (12.5°, 752 mm).
0.1300 g Sbst.: 0.0975 g AgCl.

$C_{10}H_{13}N$, HCl. Ber. C 65.6, H 7.7, N 7.7, Cl 19.1.
Gef. » 64.6, 63.5, » 8.0, 7.8, » 7.8, » 18.6.

Versetzt man die wässrige oder alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so fällt ein gelbes Chloroplatinat aus, dem unter obiger Voraussetzung die Formel

$$PtCl_4[HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) : CH_2]_2$$

zukommen würde. Dasselbe krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in körnigen Krystallen. Es färbt sich, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 200° dunkel und schmilzt bei 211—214° unter lebhafter Zersetzung.

0.1722 g Sbst.: 0.2175 g CO_2, 0.0754 g H_2O.
0.1666 g Sbst.: 5.7 ccm N (14°, 768 mm).
0.1052 g Sbst.: 0.0278 g Pt.
0.1063 g Sbst.: 0.0287 g Pt.

$C_{20}H_{28}N_2PtCl_6$. Ber. C 34.2, H 4.0, N 4.0, Pt 27.8.
Gef. » 34.4, » 4.9, » 4.1, » 26.4, 27.0.

Sowohl bei der salzsauren, als auch bei der alkalischen Spaltung verhält sich also das Phtalimidoacetondibenzylsulfon völlig anders als die analogen Derivate aliphatischer Merkaptane.

Die Kostbarkeit des Materials, sowie die äusserst geringen Ausbeuten an den verschiedenen Producten machen leider eine genauere Untersuchung dieser interessanten Spaltungsverhältnisse unmöglich.

Phtalimidoacetonphenylmerkaptol,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3.$$

Acetonylphtalimid (5 g) wurde in der sechsfachen Menge 90-procentiger Essigsäure gelöst, die theoretische Menge Phenylmerkaptan (5.5 g) hinzugefügt und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Hierbei scheidet sich das Merkaptol zunächst in Oeltropfen ab, die

aber bald erstarren, bis gegen Ende der Reaction die Flüssigkeit mit weissen Flocken erfüllt ist. Der Körper wurde durch Wasser völlig ausgefällt und abfiltrirt.

Er krystallisirt aus wenig Benzol oder verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 164—165°. Der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein, bewahrt aber hartnäckig den Geruch nach Phenylmerkaptan. Er löst sich leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser und Ligroïn, ferner in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig in der Kälte.

Die Substanz wurde bei 105° getrocknet.

0.1501 g Sbst.: 0.3730 g CO_2, 0.0680 g H_2O.
0.2098 g Sbst.: 6.3 ccm N (11°, 764 mm).
0.1867 g Sbst.: 0.2130 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{19}O_2NS_2$. Ber. C 68.1, H 4.7, N 3.5, S 15.8.
Gef. » 67.8, » 5.0, » 3.6, » 15.7.

Phtalimidoacetondiphenylsulfon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_3.$$

Die Oxydation des Merkaptols geht am besten in Eisessiglösung von Statten. Um ein vorzeitiges Ausfallen bei Zusatz der wässrigen Kaliumpermanganatlösung zu verhindern, ist es vortheilhaft, grosse Mengen Eisessig anzuwenden.

Es wurden daher auf je 1 g des Merkaptols 50 ccm Eisessig genommen und die Lösung unter mässigem Erwärmen vollzogen. Die warme Flüssigkeit wurde sofort unter fortwährendem Durchschütteln mit Permanganatlösung versetzt, bis die rothe Färbung dauernd bestehen blieb. Hierbei schied sich neben Braunstein das Sulfon aus. Die Masse wurde durch Schwefeldioxyd entfärbt, das Sulfon mit Wasser völlig ausgefällt und abfiltrirt. Bei grösseren Mengen thut man gut, das ganze Product noch einmal in Eisessig zu lösen und die Oxydation zu wiederholen, da sich leicht ein Theil des Merkaptols der Einwirkung des Oxydationsmittels entzieht.

Das Phtalimidoacetondiphenylsulfon krystallisirt aus sehr verdünnter Essigsäure in feinen Nadeln, die bei 237—238° schmelzen. Es ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht dagegen in Chloroform, heissem Eisessig und heissem Benzol.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° getrocknet.

0.1837 g Sbst.: 0.3958 g CO_2, 0.0742 g H_2O.
0.2017 g Sbst.: 5.15 ccm N (10°, 764 mm).
0.2700 g Sbst.: 0.2610 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{19}O_6NS_2$. Ber. C 58.8, H 4.1, N 3.0, S 13.6.
Gef. » 58.7, » 4.5, » 3.1, » 13.3.

Bei der Spaltung mit Salzsäure zeigt das Phtalimidoacetondiphenylsulfon wiederum ein ganz anderes Verhalten, als die anderen, bisher untersuchten Phtalimidosulfonale. Zum Theil verläuft die Spaltung zweifellos in dem erwarteten Sinne, d. h. unter Bildung des Amidoacetondiphenylsulfons. Die Hauptmenge der Substanz jedoch wird auch hier weiter gespalten, doch bleibt, im Gegensatz zu der entsprechenden Benzylverbindung, der Disulfoncomplex intact. Dafür findet eine Abspaltung der Amido-, sowie der benachbarten Methylen-Gruppe statt. Das Hauptproduct erwies sich nämlich zu unserer Ueberraschung als stickstofffrei und zwar als das schon von Baumann[1]) auf anderem Wege erhaltene Aethylidendiphenylsulfon. Diese anormale Spaltung wird wahrscheinlich durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_3 + 3H_2O$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_3 + H.COH + CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2.$$

Phtalimidoacetondiphenylsulfon wurde mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 6 Stunden auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit einer weissen Krystallmasse erfüllt, daneben hatten sich einige braune Harzklumpen gebildet. Der Rohrinhalt wurde in Wasser gegossen, filtrirt, der Rückstand mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und zur Entfernung der gebildeten Phtalsäure mit verdünntem Ammoniak angerieben. Das hierbei ungelöst Bleibende krystallisirte aus verdünntem Alkohol nach Behandlung mit Thierkohle in stark glänzenden, flachen Nadeln, die auf dem Filter eine verfilzte, schwer zu zerkleinernde Masse bildeten.

Die Harzklumpen lieferten bei gleicher Behandlung dasselbe Product.

Der Schmelzpunkt, der zu 101° gefunden wurde, sowie die Analysen identificirten den Körper als

Aethylidendiphenylsulfon, $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2$.

0.1521 g Sbst.: 0.3042 g CO_2, 0.0702 g H_2O.
0.1372 g Sbst.: 0.2729 g CO_2, 0.0664 g H_2O.
0.1745 g Sbst.: 0.3463 g CO_2, 0.0814 g H_2O.
0.0586 g Sbst.: 0.0860 g $BaSO_4$.
0.1657 g Sbst.: 0.2555 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}S_2O_4$. Ber. C 54.2, H 4.5, S 20.6.
Gef. » 54.5, 54.3, 54.1, » 5.1, 5.4, 5.2, » 20.2, 21.2.

[1]) Baumann und Escales, diese Berichte 19, 2815.

Beim Eindampfen des salzsauren Filtrats vom Aethylidendiphenylsulfon bleibt, neben reichlichen Mengen Phtalsäure, ein gelber, schmieriger Körper zurück, der mit kaltem Wasser aufgenommen wurde. Die wässrige Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und filtrirt. Aus dem erkalteten Filtrat fiel auf Zusatz von concentrirter Natronlauge ein brauner, flockiger Körper aus, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Da die erhaltene Menge zur Reindarstellung der Base sich als zu gering erwies, wurde sie in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Lösung Platinchlorid gefügt. Sofort fiel ein gelbes Platindoppelsalz aus, das aus verdünnter Salzsäure in orangegelben Nadeln krystallisirte. Dasselbe sinterte bei 135°, wurde bei ungefähr 150° klar, ohne zusammenzufliessen, und zersetzte sich bei höherem Erhitzen.

Die Analysen lassen keinen Zweifel darüber, dass das

Amidoacetondiphenylsulfonchloroplatinat,

$$PtCl_4\,[HCl\,.\,NH_2\,.\,CH_2\,.\,C(SO_2\,.\,C_6H_5)_2\,.\,CH_3]_2,$$

vorliegt. Sie deuten ferner darauf hin, dass der Körper 2 Moleküle Krystallwasser enthält. Eine Wasserbestimmung konnte aus Mangel an Material leider nicht ausgeführt werden.

0.1595 g Sbst.: 0.1870 g CO_2, 0.0633 g H_2O.
0.1495 g Sbst.: 0.0259 g Pt.

$C_{30}H_{36}N_2S_4O_8PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. C 32.0, H 3.6, Pt 17.3.
Gef. » 32.0, » 4.4, » 17.3.

Auch bei der Spaltung des Phtalimidoacetondiphenylsulfons mit Kalilauge entsteht dasselbe Aethylidendiphenylsulfon. Eine Phtalaminsäure konnte überhaupt nicht erhalten werden. Die Phenylverbindung verhält sich also auch in dieser Beziehung völlig anders als die Benzylverbindung oder die Derivate aliphatischer Merkaptane.

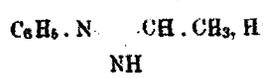
Greifswald, August 1899.

Hugo Voswinckel: Berichtigung zur Nomenclatur der Triazanderivate.

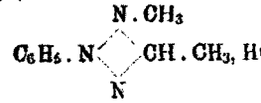
In der Abhandlung: diese Berichte 32, 2481, ist in den Ueberschriften auf S. 2486, 2487, 2488, 2492, sowie S. 2488, Z. 10 von oben, die Bezeichnung »methenyl« durch »methylen« zu ersetzen.

Ausserdem ist zu lesen S. 2490, Z. 13 v. u.:

Phenyldimethyloxycyclomethylentriazanchlorhydrat,



statt: Phenyldimethyloxycyclomethenyltriazanchlorhydrat,



und S. 2489, Z. 6 v. u. muss die Formel lauten:



Berichtigungen.

Jahrg. 32, Heft 10, S. 1864, Z. 11 v. o. lies: »stereochemische« statt »thermochemische«.

Jahrg. 32, Heft 10, S. 1864, Z. 18 v. o. lies: »anormalen« statt »normalen«.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 23. October 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft ihr Mitglied, Prof. Dr.

MICHAEL MAXIMILIAN HAYDUCK,

durch den Tod verloren habe, und bittet Hrn. Geh. Regierungsrath Prof. Dr. M. Delbrück, dem Verstorbenen einen Nachruf zu widmen.

Hr. M. Delbrück nimmt darauf das Wort:

»Michael Maximilian Hayduck wurde am 22. August 1842 als Sohn des damaligen Hauptmanns Hayduck zu Stralsund geboren; er besuchte das Marienstiftsgymnasium zu Stettin, verliess es aber vorzeitig, um sich der Pharmacie zuzuwenden. Er machte nachträglich das Abiturientenexamen, studirte in Greifswald unter Limpricht und Schwanert Chemie, promovirte 1874 und bestand die Staatsprüfung für das höhere Schulamt. Nach einer kurzen Thätigkeit als Assistent in Greifswald und am organischen Laboratorium der damaligen Gewerbe-Akademie zu Berlin ging er nach Landsberg a. W., um an der dortigen Realschule als Lehrer thätig zu sein.

Doch befriedigte ihn sein Beruf, welcher zu wissenschaftlicher Arbeit wenig Raum liess, nicht; er sagte nach einem kurzen Aufenthalt in Potsdam dem Schulamt endgültig Valet und trat 1879 in die Versuchsanstalt des Vereins der Spiritusfabrikanten, welche unter Leitung des Berichterstatters stand, als Assistent ein. Er entwickelte zunächst die wissenschaftliche Betriebscontrolle in der neu eingerichteten Versuchsbrennerei zu Biesdorf und übernahm dann bald die Leitung des technisch-wissenschaftlichen Laboratoriums genannter Anstalt. Die gleiche Stellung nahm er auch an dem mit der landwirthschaftlichen Hochschule verbundenen Institut für Gährungsgewerbe ein. Dieses war aus der Brennereiversuchsanstalt durch Ausdehnung der Thätigkeit auf Brauerei, Presshefe-, Essig- und Stärke-Fabrication hervorgegangen.

Hayduck gab gemeinsam mit dem Berichterstatter die Wochenschrift für Brauerei heraus, habilitirte sich 1885 an der Berliner Universität und an der landwirthschaftlichen Hochschule und wurde 1887 zum Titular-Professor ernannt.

Der Verstorbene besass eine umfassende naturwissenschaftliche Bildung, er las im Institut für Gährungsgewerbe über ausgewählte Kapitel aus der Chemie und Physik; seine gährungstechnischen Arbeiten brachten ihn in nahe Berührung mit der Botanik, welche er in allen Zweigen vollkommen beherrschte.

Er war unverheirathet; in seinen Mussestunden vertiefte er sich mit Vorliebe in die ältere schönwissenschaftliche Literatur; er war ein hervorragender Schachspieler, ein guter Erzähler am Kneiptisch. In seinen letzten Lebensjahren schied ihn zunehmende Kränklichkeit aus dem Kreise der Fröhlichen. Zum 1. October d. J. hatte er seine Versetzung in den Ruhestand nachgesucht und erhalten. Wenige Tage später, am 5. October, hat ihn der Tod von langem Leiden erlöst.

Hayduck's Arbeiten von dauernder Bedeutung liegen auf gährungschemischem Gebiet, sie sind in der Zeitschrift für Spiritusindustrie und in der Wochenschrift für Brauerei niedergelegt; mit 1880 beginnend, hat er kaum ein Jahr vorübergehen lassen, ohne die Gährungstechnik durch werthvolle Experimentalarbeiten zu erfreuen. Im engeren Sinne gährungschemische Arbeiten füllten die Periode 1880—87 aus.

Aus seiner Stellung heraus griff Hayduck die Probleme von der praktischen Seite an, um sie alsbald wissenschaftlich zu vertiefen.

Er wandte die mikroskopische Zählmethode an, um die Entwickelung der Hefe in Branntweinmaischen zu studiren, und fand, dass das Wachsthum bei einem ungefähren Gehalt von 5 Vol.-pCt. Alkohol abschliesst, dass die weitere Gährthätigkeit der Hefe, welche den Alkoholgehalt der Maische bis 12 pCt. und darüber hinaus zu steigern vermag, sich ohne Wachsthum vollzieht. Dies blieb die Grundanschauung der Hayduck'schen Arbeiten, welche heute nach Entdeckung der Zymase durch Buchner in noch anderem Lichte erscheint, als es damals unter der Herrschaft der Pasteur'schen Lehre der Fall sein konnte.

Wichtig wurde diese Auffassung durch Arbeiten über das Verhalten verschiedener Säuren zu der Hefe. Geringe Mengen Säuren fördern die Hefethätigkeit; grössere stören zunächst die Vermehrung, dann erst die Gährwirkung; die Säuren bilden in ihrem Einfluss auf die Hefe eine Reihe, von den starken anorganischen zu den schwächeren organischen absteigend.

Es folgen dann Arbeiten über die Ernährung und den Stoffwechsel der Hefe, welche für die Entwickelung der Presshefeindustrie bestimmend geworden sind.

Die Ausnutzung des Stickstoffes durch die Hefe wurde festgestellt, wesentlich diente Asparagin als stickstoffhaltiger Nährstoff. Es gelang, Hefe von niedrigem und höherem Stickstoffgehalt zu züchten, es zeigte sich, dass der Stickstoffgehalt der Hefe maassgebend war für die

Gährkraft der Hefe. Die zu diesen Versuchen benutzte Gährflasche mit Schwefelsäureverschluss und ein Apparat zur Gährkraftbestimmung sind zum nothwendigen Inventar jedes gährungstechnischen Laboratoriums geworden.

Schnell lehrte er die Hefe als analytisches Mittel benutzen; nach der physiologischen Methode wurden verschiedenen Roh- und Abfall-Stoffe der Gährungsgewerbe (Roggen, Gerste, Gerstenmalz, Malzkeime, Schlempe) auf ihren Gehalt an für Hefe verdaulichen Stickstoffsubstanzen untersucht, und die Mittel angegeben, die Verdaulichkeit zu erhöhen.

Höchst merkwürdig ist die Untersuchung, welche zeigte, dass durch Behandeln mit Wasser der Stickstoffgehalt der Hefe und damit zugleich die Gährkraft erhöht werden kann.

In den Brauereien »degenerirt« die Hefe; Hayduck zeigte, dass die schlechter werdende Hefe eine steigende, übermässig starke Gährkraft erhält, dass sie durch Herausnehmen von Stickstoff für das Gewerbe wieder brauchbar gemacht werden kann. Hieraus entwickelte sich seine Methode der Regenerirung der Hefe; der Pilz wurde in reiner Zuckerlösung unter starker Lüftung umgezüchtet.

Ueber die Wirkung der Säuren auf das Hefeleben wurde oben berichtet; sie ist praktisch von höchster Bedeutung, weil die für Hefe specifisch giftigen Säuren durch Spaltpilznebengährungen erzeugt werden. Hayduck zeigte aber, dass für die Hefe die lebenden und thätigen Spaltpilze selbst giftiger sind, als die von ihnen erzeugten Säuren. Er brachte diese Erkenntniss in Zusammenhang mit der Nägeli'schen Theorie der Gährung.

Ebenso wie bei der Hefe, lassen sich Wachsthum und Gährwirkung auch bei den Spaltpilzen scheiden. Ein geringer Procentsatz Milchsäure hemmt das Wachsthum des Milchsäurepilzes, aber nicht seine Gährwirkung; in Maische zeigt sich eine starke Gährwirkung des Milchsäurepilzes erst, wenn bereits die Hauptmasse herangewachsen ist.

Studien über den Hopfen erstrecken sich über das Jahrzehnt 1885—94. Der Hopfen enthält, neben dem flüchtigen Oel und dem Gerbstoff, drei harzige Bestandtheile. In diesen fand Hayduck zwei bittere weiche und ein geschmackloses hartes Harz; letzteres entsteht aus dem flüchtigen Oel.

Eine antiseptische Wirkung kommt nur den beiden bitteren Harzen zu; diese ist eine starke gegen Milchsäure und Buttersäure bildende, sowie auch gegen Fäulniss erregende Pilze, eine geringere gegen Sarcina; die Hefethätigkeit erleidet eine Verzögerung, Essigpilze sind gegen Hopfen unempfindlich.

Die Erscheinung der Kräusenbildung bei der Gährung wird nur durch die bitteren Harze hervorgebracht, welche durch die bei der

Gährung entstehende Säure (nicht Kohlensäure) aus dem Bier ausgeschieden werden.

Das im Hopfen enthaltene Phlobaphen giebt mit Eiweissstoffen eine unlösliche Verbindung, der Gerbstoff eine nur schwerlösliche. Fertige Biere enthalten je nach ihrer Bereitungsart geringe Mengen (0.01—0.024 pCt.) Gerbstoff in Lösung.

Der Grad der antiseptischen Wirkung einzelner Hopfensorten ist sehr verschieden; mit dem Lagern des Hopfens nimmt die antiseptische Wirkung ab.

Die Spiritusreinigung beschäftigte Hayduck in den Jahren 1888—91. Mehrere Apparate und Verfahren, welche fuselfreien Spiritus bei der Destillation direct aus der Maische liefern sollten, wurden geprüft.

In der vergohrenen Branntweinmaische befinden sich auf 100 pCt. Alkohol 0.305—0.352 pCt. Fuselöl, der Fuselölgehalt des Kartoffel-Rohspiritus schwankt zwischen 0.02—0.42 pCt., mit der Hochgradigkeit nimmt im Allgemeinen die Verunreinigung ab. Sie kann so weit verschwinden, dass die Verwendung von Spiritus ohne zweite Reinigung zur Bereitung von Trinkbranntwein zulässig erscheint.

In den Jahren 1892—94 leitete Hayduck mehrere Preisausschreiben des Vereins der Spiritusfabrikanten betr. die Erzeugung eines möglichst diastasereichen Malzes. Die bei dieser Gelegenheit ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen führten zur Bereitung des »Langmalzes«, welches vermöge seines Reichthums an Diastase eine ausserordentliche Ersparniss an Malz bei der Verarbeitung von stärkehaltigen Stoffen ermöglicht.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Der Diastasegehalt im Malze nimmt mit der Länge der Keime zu, auch dann, wenn der Blattkeim aus der Hülse bereits lang hervorgebrochen ist; der Stoffverlust bei Bereitung des Langmalzes ist gering gegenüber der starken Diastasezunahme.

Den grösseren Diastasegehalt geben die kleinkörnigen, eiweissreichen Körnerfrüchte (Gerste, Weizen und Roggen); die edle eiweissarme Braugerste ist zur Diastasebereitung ungeeignet.

Die letzten Arbeiten Hayduck's (1895—99) beziehen sich auf die Frage der Verwendung des Spiritus zu Leuchtzwecken. Er verglich die Leuchtkraft von Petroleum, Spiritus und Mischungen von Spiritus mit Kohlenwasserstoffen und prüfte zahlreiche, neu auftauchende Lampen.

Das Petroleumglühlicht ergab sich als das billigste, ihm folgen Mischungen von Spiritus mit Kohlenwasserstoffen, dann reiner Spiritus, wenn sie in Glühlichtlampen Verwendung finden. Bei gleichen Preisen der Rohstoffe ist die Spiritusglühlichtlampe der Petroleumdochtlampe weit überlegen; es lohnt sich, den Spiritus gegen Petroleum in Con-

currenz treten zu lassen, da die Petroleumglühlichtlampen schwer zu beseitigende Fehler besitzen.

Das ist das Bild reicher, glücklicher Forscherarbeit; sie erstreckt sich auf die kurze Spanne Zeit von 20 Jahren. Alles hier Mitgetheilte ist für die Technik und das wirthschaftliche Gedeihen der Gährungsgewerbe von weittragender Bedeutung geworden; die Arbeiten über Hefe und Gährung gehören zu den unzerstörbaren Fundamenten, auf welchen die nachfolgenden Forscher aufbauen können.«

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 9. October 1899.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Sadikoff, W., Charlottenburg, Leibnitzstr. 63, Quergeb. I, (durch H. Thierfelder und A. Neumann);

Mühlstein, Dr. Arthur, Prag, verl. Hybernerstr. 44 (durch S. Blumenfeld und R. Sommer);

Welde, Dr. Robert, Höchst a. M. (durch G. Merling und K. Heuser);

Wentzel, M., Berlin SO., Franzstr. 6 (durch H. Thoms und H. Führer);

Drexler, P., Berlin N., Gartenstr. 172, II (durch A. Pinner und W. Will);

Armstrong, R. Frankland, Charlottenburg, Rankestr. 17 (durch J. H. van 't Hoff und P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrggbn. v. F. B. Ahrens. IV. 6.—9. Heft: F. B. Ahrens, Das Acetylen in der Technik: J. Traube, Ueber den Raum der Atome; Max Scholtz, Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reactionen. Stuttgart 1899.

974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Lfrg. 15—17. Hamburg und Leipzig 1899.

979. Sperber, Joachim. Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie, didaktisch bearbeitet. I. Theil. Zürich 1899.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 9. October 1899.

Anwesend die HH. Vorstandsmitglieder: H. Landolt, E. Fischer, S. Gabriel, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, sowie in Vertretung des General-Secretärs Hr. R. Stelzner.

43. Der Vorstand beschliesst die Ueberreichung einer Adresse zur Hundertjahrfeier der Technischen Hochschule in Berlin.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

426. G. Errera: Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen.

I. Einwirkung von Aethoxymethylenacetessigester auf Acetondicarbonsäureester.

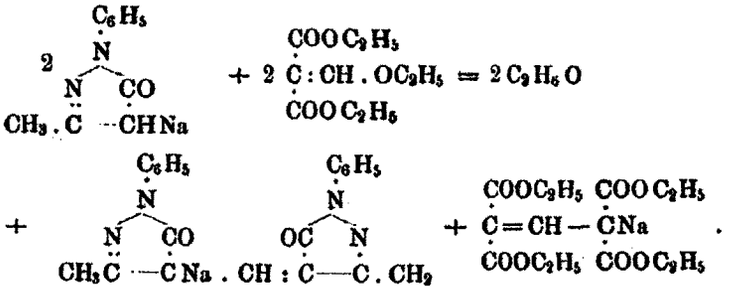
(Eingeg. am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Leichtigkeit, mit welcher der Aethoxymethylenacetessigester und der Aethoxymethylenmalonsäureester, sowie das Aethoxymethylenacetylaceton auf den Acetessigester, den Malonsäureester und das Aceton einwirken und die entsprechenden Methenyl-Verbindungen bilden [1]), hat mich zur Untersuchung der Bildung und der Eigenschaften der gemischten Methenylverbindungen angeregt, welche man durch das Zusammenfügen der Aethoxymethylenester mit Körpern erhalten kann, die anders sind als diejenigen, aus welchen sie herstammen. Auch habe ich schon eine derartige Substanz, obwohl in unreinem Zustande, mit der Benennung Cyancarboxylglutaconsäureester in diesen Berichten (31, 1241) beschrieben.

Die Darstellung der Methenylverbindungen wird aber durch einen unerwarteten Umstand erschwert, welcher die Ergebnisse beträchtlich verwickelt, indem sich meistens, wenn nicht gerade immer, neben der

[1]) Claisen, Ann. d. Chem. 297, 1.

gewünschten Verbindung (oder an deren Stelle) die beiden einfachen Methenylabkömmlinge bilden. Ein typischer Fall ist z. B. die Reaction des gewöhnlichen Phenylmethylpyrazolons auf Aethoxymethylenmalonsäureester in Gegenwart des Natriumäthylats, bei welcher es mir nicht gelang, andere Producte zu erhalten als Methenylbismethylphenylpyrazolon und Dicarboxylglutaconsäureester [1]), entsprechend der Gleichung:

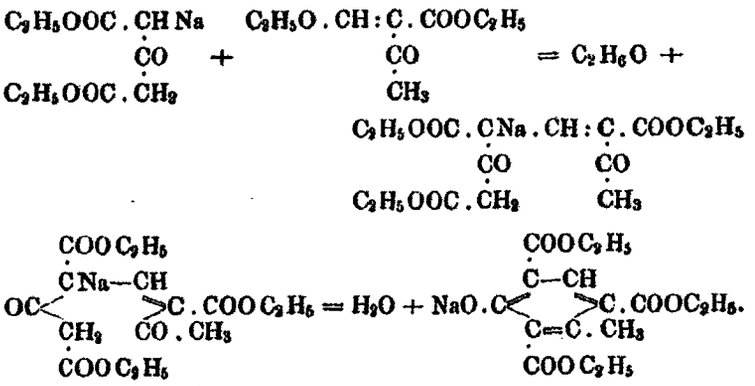


Ich habe noch nicht eine genügende Anzahl von Fällen untersucht, um feststellen zu können, weshalb in einigen die Reaction die soeben beschriebene ist, während in anderen eine gewisse Menge des gemischten Abkömmlings gebildet wird. Ebensowenig werde ich jetzt den Reactionsmechanismus erörtern, d. h. die Frage, ob zwei Moleküle der Methenylverbindung auf einander reagiren, um zwei Moleküle der einfacheren Verbindung zu bilden, oder ob (was wahrscheinlicher ist) der Aethoxymethylenester vor der Condensation auf die zweite Verbindung reagirt, sodass dieselbe die Gruppe : CH . OC_2H_5 erhält. Es mag einstweilen genügen, nur die Thatsache zu erwähnen, durch welche die Ausbeute an gemischten Methenylverbindungen viel geringer ist, als die theoretische.

Indem ich mir vorbehalte, in der Folge andere derartige Fälle mitzutheilen, deren Untersuchung ich bereits vorgenommen habe, beschreibe ich in gegenwärtiger Mittheilung einen derjenigen, bei welchen die Ausbeute eine gute ist, da sie 75 pCt. der theoretischen erreicht, und zwar die Einwirkung des Aethoxymethylenacetessigesters auf Acetondicarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat. Die Reaction findet unter Wärmeentwickelung statt. In Gegenwart von nur einem Mol.-Gew. Natriumäthylat wird die Natrium-

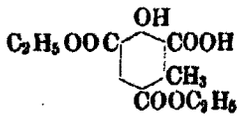
[1]) Vom Phenylmethylpyrazolon und vom Aethoxymethylenacetessigester ausgehend, ist es mir gelungen, eine Substanz herzustellen, welche ich noch nicht analysirt habe und die wahrscheinlich die gewünschte Methenylverbindung ist. Die Ausbeute hängt auch vom gebrauchten Condensationsmittel (Natriumäthylat, Essigsäure etc.) ab. Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand in einer folgenden Mittheilung eingehend zu erörtern.

verbindung des Acetondicarbonsäuremethenylacetessigesters gebildet, welche unverändert zeitweilig in der Flüssigkeit gelöst bleibt, nur langsam unter Wasserabscheidung eine cyclische Condensation erleidet und sich in die entsprechende Natriumverbindung des Methyloxytrimesinsäureesters verwandelt. Arbeitet man dagegen in Gegenwart von zwei Mol.-Gew. Natriumäthylat, so erfolgt die obige Condensation viel rascher:



Der Methyloxytrimesinsäureester wird durch Kochen mit der äquimolekularen oder bimolekularen Natriumhydratmenge in wässriger Lösung theilweise verseift, indem er sich in den Diäthyl- oder den Monoäthyl-Ester verwandelt. Aus zahlreichen Versuchen zur Bestimmung der Structur konnte keine sichere Folgerung gezogen werden.

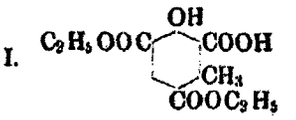
Für den Diäthylester wurde zuerst die Erhitzung auf hohe Temperatur benutzt, in der Hoffnung, durch das Austreiben der Carboxylgruppe die Bildung eines neuen Esters zu erzielen, dessen Structur leicht festzustellen wäre. Leider ist der Zersetzungsvorgang undeutlich: wenn man selbst von ganz reinem Diäthylester ausgeht, erhält man unter Kresolbildung wiederum eine ziemlich beträchtliche Menge des Triäthylesters, und es bleibt endlich eine Flüssigkeit übrig, welche durch Verseifung Metaoxyuvitinsäure giebt. Nach der Bildung letzterer Säure zu urtheilen, sollte dem Diäthylester die Structur

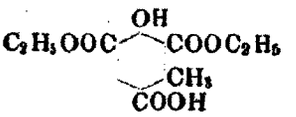


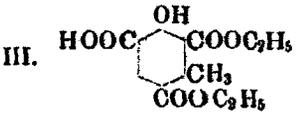
zukommen; jedoch ist der Grund kein gültiger, wenn man die Triäthylesterbildung in Betracht zieht. Diese merkwürdige Reaction ist, bei der vollkommenen Reinheit des ursprünglichen Diäthylesters, nur

durch eine Wanderung der Aethylgruppe aus den esterificirten Carboxylgruppen zu den nicht esterificirten erklärlich, während die erstere Annahme voraussetzt, dass die Carboxyäthylgruppen trotz der Erwärmung unverändert bleiben.

Nach jenem Misserfolg gedachte ich die Meyer'sche Methode zur Feststellung der Structur der aromatischen Säuren anzuwenden, welche bekanntlich auf deren Esterificirungsfähigkeit beruht: ein Diäthylester der Form I sollte nicht







weiter esterificirt werden, während ein Ester, der Form II oder III, den neutralen Ester wieder geben sollte. Den Anweisungen Meyer's[1]) folgend, fand ich, dass nach fünfstündigem Kochen 15 pCt. des sauren Esters wieder in den neutralen umgewandelt waren. Wenn nun die Meyer'sche Aeusserung, dass mit der Fischer'schen Methode »aus den *o, o*-substituirten Säuren niemals Ester in irgend welcher Menge erhalten wird«, wörtlich aufzufassen ist, wäre also dem Ester eine der beiden Formeln II oder III zuzuschreiben (was übrigens mit der von Meyer erkannten Thatsache stimmen würde, dass die zwischen zwei Orthogruppen stehenden Carboxylgruppen schwieriger verseift werden, als andere), und die Bildung der Metaoxyuvitinsäure als das Ergebniss einer abnormen Reaction zu betrachten. Andererseits ist 15 pCt. an esterificirter Verbindung keine grosse Menge, und da sich die aromatischen Oxysäuren, wie aus den Beobachtungen Meyer's hervorgeht, beim Esterificiren nicht genau so verhalten wie die Säuren, welche im Benzolring keine Hydroxylgruppe enthalten, so sind die Ergebnisse meiner Untersuchung nicht genügend, um alle Zweifel zu beseitigen.

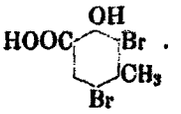
Vom Monoäthylester hatte ich keine genügende Menge zur Verfügung, um viele Versuche zu veranstalten; ich habe mich darauf beschränkt, die Wirkung der Wärme auf denselben zu untersuchen. Die Zersetzung ist aber auch in diesem Fall zu verwickelt, als dass man daraus sichere Folgerungen ziehen könnte. Ich beabsichtige, die Struc-

[1]) Diese Berichte 29, 1400.

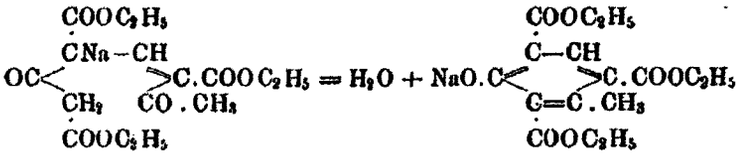
turfrage dieses Esters auf's Neue zu behandeln, sobald ich ausreichende Mengen desselben zu meiner Verfügung haben werde.

Sowohl der neutrale Ester, als die sauren, liefern, wenn vollständig verseift, die entsprechende Säure. Aus dem neutralen Ester wird leicht der Methyläthoxytrimesinsäureester erhalten und aus letzterem durch darauf folgende Verseifung die Methyläthoxytrimesinsäure. Letztere kommt in zwei verschiedenenen Formen vor.

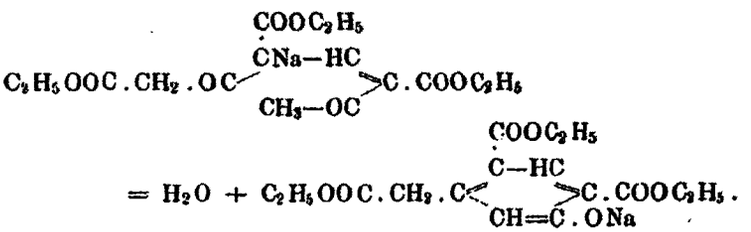
Durch Bromirung verwandelt sich die Methyloxytrimesinsäure in ein Gemisch von Tribrommetakresol und einer Dibrom-γ-kresotinsäure, welche man auch direct erhalten kann, indem man die γ-Kresotinsäure bromirt. Diese Säure kann nach den Substitutionsgesetzen im Benzolkern keine andere Structur haben als



Das Verhalten der Säure $C_{10}H_8O_7$ dem Brom gegenüber, sowie die grössere Beweglichkeit des Methylenwasserstoffs zwischen zwei negativen Gruppen im Vergleich mit derjenigen des Methylwasserstoffs, haben mich zur Meinung geführt, dass die Condensation des Acetondicarbonsäuremethenylacetessigesters nach der Gleichung:



stattfindet, und nicht nach der anderen, auch möglichen:

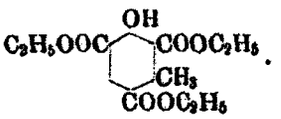


In der That wirken in einer Säure, die der Formel der Methyloxytrimesinsäure entspricht, die Orientirungskräfte der Hydroxyl- und der Methyl-Gruppe (Substituenten erster Classe) mit denjenigen der Carboxylgruppen (Substituenten zweiter Classe) zusammen, um zu verhindern, dass das einzige Kernwasserstoffatom durch Brom ersetzt wird, und letzteres verschafft sich Raum, indem es 2 oder 3 Carboxylgruppen austreibt. In einer Säure, welche derjenigen der zweiten

Gleichung entspricht, ist hingegen kein Grund vorhanden, weshalb das Brom die freie Stelle zwischen dem Hydroxyl und dem carboxylirten Alkyl (eine Orthostelle in Beziehung zu beiden Gruppen) nicht einnehmen sollte.

Einen directen und entscheidenden Beweis würde die Oxydation der Säure, die ich als Methyloxytrimesinsäure betrachte, liefern, da man dadurch im ersten Fall eine tetrabasische, im zweiten hingegen eine neue tribasische Säure erhalten müsste; aber leider war das einzige Ergebniss dieses Verfahrens die vollständige Zerstörung des Moleküls.

Experimenteller Theil.

Methyloxytrimesinsäureester,  .

Durch Lösen von 0.4 g (ein Atom) Natrium in absolutem Alkohol und Zumischen von 1.5 g (ein Molekül) von reinem Acetondicarbonsäureester, aus der Kupferverbindung, bereitet man sich eine Lösung von Natracetondicarbonsäureester und versetzt dieselbe allmählich unter Wasserkühlung mit 1.2 g (ein Molekül) Aethoxymethylenacetessigester, nachdem man denselben zuvor mit Alkohol verdünnt hat. Zwei Stunden wird die Mischung, welche, ohne etwas abzuscheiden, eine blassgelbe Farbe angenommen hat, stehen gelassen; man verdünnt nun mit Wasser und fügt verdünnte Salzsäure hinzu. Die Fällung, eine gelbe ölige Flüssigkeit, wird mit Wasser wiederholt gewaschen und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung einer krystallinischen Substanz, deren Menge sehr langsam zunimmt und zwar, nach mehrtägigem Stehen, bis zur Bildung einer gelben krystallinischen Masse. Dieselbe wird unter Filterpapier scharf abgepresst und aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 4 g, d. h. 72 pCt. der Theorie. Nach der Analyse ist die neue Substanz nicht der Acetondicarbonsäuremethenylacetessigsäureester, sondern der Methyloxytrimesinsäureester, welcher unter Ringschliessung und Wasserabspaltung entsteht.

0.2515 g Sbst.: 0.5462 g CO_2, 0.1392 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_7$. Ber. C 59.26, H 6.17.
Gef. » 59.23, » 6.15.

Ob die ölige Substanz (das primär entstehende Reactionsproduct) schon der Methyloxytrimesinsäureester ist, welcher allmählich krystallisirt, oder die Methenylverbindung, die beim Stehen Wasser abspaltet, habe ich nicht untersucht. Ich bemerke jedoch, dass die

ölige Flüssigkeit erhärtet, nicht nur im Vacuum über Schwefelsäure, sondern auch unter Wasser.

Schneller und bequemer erhält man den Ester aus dem Natriumsalz, dessen Darstellungsweise unten angegeben wird.

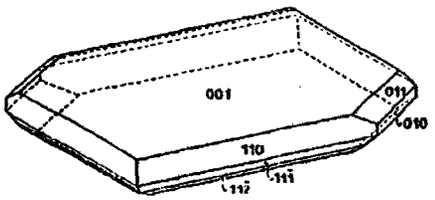
Der Methyloxytrimesinsäureester schmilzt bei 47°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol sehr löslich, in Ligroïn dagegen weniger; die alkoholische Lösung giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine rothviolette Färbung. Der Ester scheidet sich aus Petroleumäther durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels in grossen, rasch undurchsichtig werdenden und nicht gut ausgebildeten Krystallen ab; aus Alkohol, welcher mit Wasser versetzt wurde, so lange die entstehende Trübung noch wieder verschwand, liessen sich kleinere, aber durchsichtige und schönere Kryställchen erhalten, deren Messung Hr. Prof. La Valle übernahm. Die Resultate, welche er mir mittheilte und für welche ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche, sind folgende:

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1.00329 : 1 : 0.71583. \quad \beta = 78^{\circ}\,22'\,13''.$

Beobachtete Formen und Combinationen:

$\{001\}$, $\{011\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}12\}$.



Winkel	Gemessen Grenzwerthe	Gemessen Mittelwerthe	Berechnet
001 : 110	81° 22' — 81° 59'	81° 44'	—
110 : 010	45° 22' — 45° 38'	45° 30'	—
001 : 011	34° 57' — 35° 19'	35° 1'	—
$\bar{1}10 : \bar{1}11$	49° 10' — 49° 12'	49° 11'	49° 9'
$\bar{1}11 : 001$	50° 48' — 51° 3'	50° 56'	49° 7'
011 : 110	—	58° 10'	58° 40'
$\bar{1}12 : 011$	—	23° 43'	23° 57'

Die Krystalle sind tafelförmig nach $\{001\}$.

Natriumverbindung, $C_{16}H_{19}O_7Na$. 1.5 g (ein Atom) Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und darauf zu der abgekühlten Lösung 13.1 g (ein Molekül) Acetondicarbonsäureester (mit Sodalösung

gereinigt[1]) und 12.6 g (ein Molekül) Aethoxymethylenacetessigester zugesetzt. Die Mischung färbt sich roth unter freiwilliger Erwärmung. Man lässt sie einige Stunden stehen, versetzt sie dann mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in Alkohol, wobei eine neue Erwärmung entsteht, begleitet von einer reichen Abscheidung verfilzter Nadeln, die rasch das ganze Gefäss erfüllen. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen kann durch Concentriren eine kleine Menge derselben Substanz gewonnen werden. Die Darstellung gelingt auch ohne den zweiten Natriumäthylatzusatz, wenn nur die Mischung längere Zeit stehen bleibt; die Nadeln bilden sich gleichsam nach und nach, aber die Ausbeute ist eine geringere. Die erste Darstellungsweise liefert eine Ausbeute von ca. 75 pCt.

0.3443 g Sbst.: 0.0708 g Na_2SO_4.

0.2505 g Sbst.: 0.0512 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{19}O_7Na$. Ber. Na 6.65. Gef. Na 6.66, 6.62.

Die Natriumverbindung ist in kaltem Alkohol wenig löslich, viel leichter in warmem und scheidet sich durch Erkalten in langen, weissen, verfilzten Nadeln aus. In kaltem Wasser ist sie auch wenig löslich und in kochendem wird sie rasch zersetzt; aus derselben Lösung wird durch Säuren der Methyloxytrimesinsäureester rein gefällt.

Methyloxytrimesinsäurediäthylester, $C_6H\begin{cases}(COOC_2H_5)_2\\COOH\\OH\\CH_3\end{cases}$.

Kocht man die Natriumverbindung des Methyloxytrimesinsäureesters mit Wasser, so erfolgt klare Lösung, und die stark eingeengte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von weissen Nädelchen des methyloxytrimesindiäthylestersauren Natriums. Die freie Estersäure erhält man aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Fällen mit verdünnter Salzsäure: sie scheidet sich als eine ölige, sehr dicke Flüssigkeit ab, die langsam, aber vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute ist die theoretische und die Substanz, wenn im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, schon analysenrein.

0.1691 g Sbst.: 0.3520 g CO_2, 0.0873 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_7$. Ber. C 56.76, H 5.40.

Gef. » 56.77, » 5.73.

Der Methyloxytrimesinsäurediäthylester ist in Wasser nicht, in Ligroïn sehr wenig, in Benzol leichter, in Alkohol, Aether sehr leicht

[1]) Pechmann, Ann. d. Chem. 261, 161. — Arbeitet man mit rohem Acetondicarbonsäureester, so gelingt die Darstellung ebenfalls, die Ausbeute aber sinkt entsprechend dem Mindergehalt des angewendeten Productes an reinem Ester.

löslich. Aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther krystallisirt er beim Erkalten in Nadeln, die bei 137—138° schmelzen. Die kleinste Menge fremder Substanzen drückt den Schmelzpunkt sehr stark herab. Die alkoholische Lösung wird von einer Spur Eisenchlorid rothviolet gefärbt. Aus heissem Toluol scheidet sich der Ester beim Erkalten in harten, weissen, undurchsichtigen Krystallen, aus demselben Lösungsmittel beim Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in schönen, durchsichtigen, glänzenden Kryställchen ab, deren Habitus je nach den Krystallisationsbedingungen verschieden ist, wie aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich.

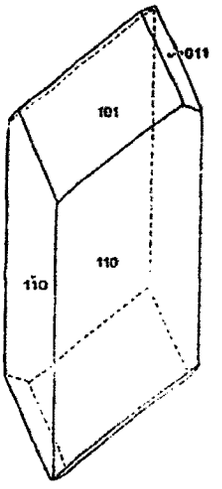


Fig. 1.

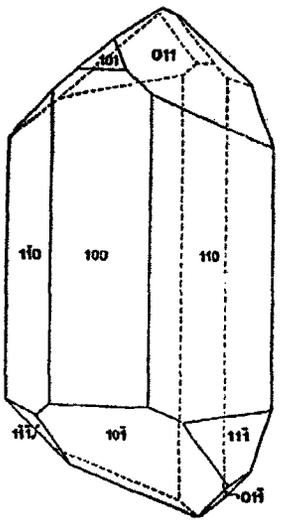


Fig. 2.

Hr. Prof. La Valle theilt darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1.40879 : 1 : 0.80810.$ $\beta = 85^0\ 6'\ 52''.$

Beobachtete Formen und Combinationen:

$\{100\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}01\}$.

Winkel	Gemessen Grenzwerthe	Gemessen Mittelwerthe	Berechnet
100 : 110	54° 22′ — 54° 47′	54° 32′	—
011 : 110	56° 3′ — 57° 41′	56° 30′	—
011 : $\bar{1}$10	61° 26′ — 61° 49′	61° 49′	—
100 : 101	56° 29′ — 57° 41′	56° 35′	56° 32′
101 : 110	69° 19′ — 70° 32′	70° 12′	71° 20′
101 : 010	46° 33′ — 47° 59′	47° 2′	46° 51′
011 : 0$\bar{1}$1	—	78° 34′	77° 41′

Das Natriumsalz, $C_{14}H_{15}O_7Na + 3^1/_2H_2O$, scheidet sich aus den concentrirten wässrigen Lösungen beim Erkalten in weissen, in Wasser sehr löslichen Nädelchen ab. Die lufttrockne Substanz enthält $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, welche sie bei etwa 60° verliert.

0.2703 g Sbst.: 0.0449 g H_2O, 0.0499 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{15}O_7Na + 3^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 16.54, Na 6.04.
Gef. » 16.61, » 5.98.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Salz bei etwa 65° in seinem Krystallwasser, welches bei 100° rasch entweicht; das anhydrische Salz sintert gegen 130° und ist bei etwa 150° in eine klebrige Flüssigkeit verwandelt.

Das Baryumsalz, $(C_{14}H_{15}O_7)_2Ba + 4H_2O$, fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des Natriumsalzes als weisser Niederschlag aus. In kaltem Wasser ist es wenig löslich und aus kochendem krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, sehr feinen Nadeln. Die lufttrockne Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0.2642 g Sbst.: 0.0232 g H_2O (100°), 0.0759 g $BaSO_4$.

0.2587 g Sbst.: 0.3961 g CO_2, 0.1137 g H_2O.

$(C_{14}H_{15}O_7)_2Ba + 4H_2O$ Ber. H_2O 9.01, Ba 17.15, C 42.05, H 4.76.
Gef. » 8.78, » 16.91, » 41.76, » 4.88.

Der Methyloxytrimesinsäurediäthylester zersetzt sich beim Erwärmen in complicirter Weise. 15 g der reinen Estersäure wurden in einen mit Vorlage verbundenen Kolben gebracht und unter 60 mm Druck zwei Stunden lang im Sandbade auf 220—230° (Thermometer in der Flüssigkeit) erhitzt, wobei sich in der Vorlage unter lebhafter Gasentwickelung wenige Tropfen einer nach Kresol riechenden Flüssigkeit sammelten. Nachdem die Kohlensäureabspaltung beendet war, wurde die im Kolben gebliebene, braune, dicke Masse in Alkohol gelöst und vorsichtig mit einer wässrigen Natriumhydratlösung versetzt. Die abgeschiedene, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz wurde dann abgesaugt, auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Salzsäure versetzt. Die sich abscheidende, blassgelbe, ölige Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet, und, nachdem der Aether abdestillirt war, ruhig stehen gelassen. Sie erstarrte langsam zu einer krystallinischen Masse, die, mit Petroleumäther gewaschen, die Zusammensetzung, den Schmp. 47° und die sämmtlichen anderen Eigenschaften des Methyloxytrimesinsäuretriäthylesters zeigte.

0.1250 g Sbst.: 0.2738 g CO_2, 0.0759 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_7$. Ber. C 59.26, H 6.17.
Gef. » 59.74, » 6.74.

Da die Estersäure rein war, erklärt sich die Bildung einer so beträchtlichen Menge (ca. 3 g) des neutralen Esters nur durch die Esterificirung eines Theiles der Säure auf Kosten des übrigen.

Die wässrigen alkoholischen Mutterlaugen der Natriumverbindung des Methyloxytrimesinsäureesters wurden mit Natronlauge gekocht und, nach Abdunsten des Alkohols, mit Salzsäure gefällt. Der weisse, sandige, feinkrystallinische Niederschlag ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem sehr schwer löslich; von Alkohol, Aether, Aceton wird er leicht gelöst, von Essigsäure mässig, von Benzol, Ligroïn, Chloroform garnicht. Aus heissem wasserhaltigem Alkohol krystallisirt er in Nädelchen, aus Essigsäure in silberglänzenden Blättchen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolet gefärbt. Er schmilzt bei etwa 295—298° mit lebhafter Gasentwickelung. Die Substanz ergab nach dem Trocknen bei 100°, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, folgende Analysenzahlen, die zur Formel $C_9H_8O_5$ führen.

0.2317 g Sbst.: 0.4714 g CO_2, 0.0900 g H_2O.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.10, H 4.08.
Gef. » 55.49, » 4.31.

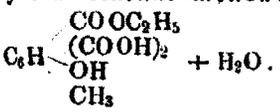
Die sämmtlichen Eigenschaften der Säure, der Schmelzpunkt ausgenommen, stimmen mit denen der Metaoxyuvitinsäure, welche in der chemischen Literatur als eine nicht schmelzbare Substanz beschrieben wird. Jedoch habe ich gefunden, dass auch eine aus Chloroform und Acetessigester dargestellte Probe von Metaoxyuvitinsäure unter Zersetzung bei etwa 295–300° schmilzt. An der Identität der beiden Substanzen ist folglich nicht zu zweifeln.

Die Esterificirung des Methyloxytrimesinsäurediäthylesters wurde in folgender Weise geleitet. 4.5 g der Estersäure wurden mit absolutem Alkohol, welcher 3 pCt. Salzsäure enthielt, 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der Alkohol wurde zu drei Vierteln abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit doppeltkohlensaurem Natrium[1]) neutralisirt, und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunstenlassen des Lösungsmittels hinterblieb der Triäthylester als ein öliger Rückstand, welcher vollständig krystallisirte; Ausbeute 0.7 g entsprechend 14 pCt. der angewandten Säure. Aus den alkalischen Mutterlaugen wurden durch Salzsäure 3.8 g der Estersäure zurückgewonnen.

Bezüglich der Schlüsse, welche aus der Zersetzung und Esterificirung des Methyloxytrimesinsäurediäthylesters für seine Constitutionsformel zu ziehen sind, vergleiche man die Einleitung.

[1]) Die Soda ist nicht anzuwenden, weil sie sich mit dem Triäthylester verbindet.

Methyloxytrimesinsäuremonoäthylester,



$+ H_2O$.

Derselbe entsteht beim Kochen des Natriummethyloxytrimesinsäureesters mit der in Wasser gelösten äquimolekularen Menge von Natriumhydrat. Die stark eingeengte und erkaltete Flüssigkeit wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Der neue Körper scheidet sich beim Erkalten in langen, flachen Nadeln aus; an der Luft getrocknet, gab er folgende Analysenzahlen:

0.2177 g Sbst.: 0.0136 g H_2O (100°), 0.4006 g CO_2, 0.0888 H_2O.

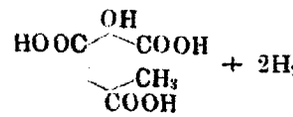
$C_{12}H_{12}O_7 + H_2O$. Ber. H_2O 6.29, C 50.35, H 4.20.

Gef. » 6.25, » 50.19, » 4.59.

Die entwässerte Substanz schmilzt bei 224° und zersetzt sich unter Kohlensäureabspaltung; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in Benzol und Toluol kaum löslich. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid rothviolet gefärbt.

Erhitzt man die Säure einige Zeit etwas über den Schmelzpunkt und kocht dann, bis die Gasentwickelung aufhört, so bleibt eine braune, nach Kresol riechende, unkrystallisirbare Flüssigkeit übrig. Durch Verseifen mit siedender Natronlauge erhält man eine amorphe, nicht lösliche Substanz, die nicht untersucht wurde, und eine alkalische Lösung, aus welcher Salzsäure einen Körper fällt, der als Metaoxyuvitinsäure erkannt wurde.

Methyloxytrimesinsäure,



$+ 2H_2O$.

Dieses letzte Product der vollständigen Verseifung des Methyloxytrimesinsäureesters erhält man beim Kochen von irgend welchem der schon beschriebenen Ester mit einem in Wasser gelösten Ueberschuss von Natronhydrat. Beim Versetzen der stark concentrirten Flüssigkeit mit einer ungenügenden Menge von Salzsäure, fällt ein saures Natriumsalz nieder; wendet man dagegen überschüssige Salzsäure an, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag der freien Säure, welcher dann mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält mit fast theoretischer Ausbeute weisse, kurze, harte Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.5343 g Sbst.: 0.0686 g H_2O (100°).

0.3369 g Sbst.: 0.5429 g CO_2, 0.1357 g H_2O.

$C_{10}H_8O_7 + 2H_2O$. Ber. H_2O 13.04, C 43.48, H 4.35.

Gef. » 12.84, » 43.95, » 4.47.

Die Säure ist leicht in Alkohol löslich, weniger in Wasser und Essigsäure, garnicht in Aether und Chloroform. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid versetzt die gewöhnliche rothviolette Färbung. Wenn rasch im Capillarrohre erhitzt, schmilzt die entwässerte Säure bei etwa 257°, indem sie sich unter Gasentwickelung zersetzt, erstarrt darauf plötzlich wieder und schmilzt auf's Neue gegen 280°. Diese Erscheinung rührt wahrscheinlich von der Bildung der Metaoxyuvitinsäure her: erhitzt man die Säure langsam, so färbt und zersetzt sie sich, ohne dass sie bei 257° schmilzt.

Erhitzt man die entwässerte Säure gelinde mit 4 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid, so tritt eine sehr heftige Reaction ein unter Chlorwasserstoffentwickelung und Flüssigwerden der ganzen Masse. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden lang gekocht hat, wird das Phosphoroxychlorid abdestillirt und der erkaltete Rückstand mit Wasser vorsichtig versetzt. Die sich abscheidende, feste Substanz ist fast gänzlich in warmem Wasser löslich und ist nichts anders als die ursprüngliche Säure. Das Phosphorpentachlorid hat also nicht mit dem Phenolhydroxyl reagirt. Erhitzt man, nachdem die Chlorwasserstoffentwickelung zu Ende ist, im Einschmelzrohr bei etwa 140° und fährt dann wie vorhin fort, so scheidet sich nicht mehr die Säure aus, sondern eine klebrige Flüssigkeit, welche zu einer harten, amorphen, bröckligen Masse erstarrt. Die Substanz, welche nach Gerbsäure riecht, ist wahrscheinlich eines der Condensationsproducte, welche beim Erwärmen der aromatischen Oxysäuren mit Phosphoroxychlorid entstehen. Das Ersetzen des Phenolhydroxyls durch Chlor, d. h. die Darstellung der Chlormethyltrimesinsäure, ist mir nicht gelungen.

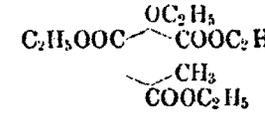
Das saure Natriumsalz, $C_{10}H_7O_7Na + 3H_2O$, erhält man wie oben gezeigt, oder besser beim Mischen äquimolekularer Mengen von Säure und Natrium-Hydroxyd oder -Carbonat. Es ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers mit 3 Mol. Krystallwasser aus, welche es bei 100° verliert.

0.2785 g Sbst.: 0.0468 g H_2O (110°), 0.0609 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_7O_7Na + 3H_2O$. Ber. H_2O 17.09, Na 7.28.
Gef. » 16.80, » 7.08.

Das Dinatrium- und das Trinatrium-Salz sind in Wasser sehr leicht löslich.

Methyläthoxytrimesinsäureester,



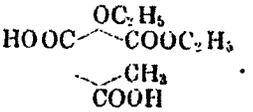
30 g des Natriummethyloxytrimesinsäureesters werden mit dem gleichen Gewicht Jodäthyl und mit Alkohol am Rückflusskühler

gekocht. Die angewendete Alkoholmenge ist ursprünglich ungenügend zur vollständigen Lösung der Natriumverbindung, aber allmählich wird letztere zersetzt und gelöst, und nach etwa zehn Stunden bleibt die Flüssigkeit auch beim Erkalten klar. Man verdunstet danach den Alkohol und das überschüssige Jodäthyl, fügt Aether hinzu und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von etwa 1 g Natrium. Der abgeschiedene Niederschlag, aus der ursprünglichen Natriumverbindung bestehend (7 g), wird abfiltrirt und die alkoholisch-ätherische Mutterlauge mit stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, um die nicht völlig ätherificirten Verbindungen, welche noch saure Eigenschaften zeigen, zu entfernen. Das Schütteln mit Natronlauge muss man fortsetzen, bis der beim Verdunsten einer kleinen Probe des Aethers bleibende Rückstand, mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt, keine deutlich rothviolette Reaction mehr giebt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt dann nahezu reiner Methyläthoxytrimesinsäureester übrig, den man im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure trocknet. Ausbeute 18 g. Derselbe ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches, in eine Kältemischung von Eis und Salz gebracht, dickflüssig wird, ohne zu erstarren; der Siedepunkt eines Tropfens, nach dem Siwoloboff'schen[1]) Verfahren bestimmt, liegt bei etwa 365°, aber das Sieden findet unter Bräunung und theilweiser Zersetzung statt. Die Analyse ergab folgende Werthe.

0.3602 g Sbst.: 0.5850 g CO_2, 0.1615 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O_7$. Ber. C 61.36, H 6.82.
Gef. » 61.32, » 6.90.

Methyläthoxytrimesinsäuremonoäthylester,



Derselbe entsteht beim kurzen Kochen einer wässrig-alkoholischen Lösung des neutralen Esters am Rückflusskühler mit verdünnter Natronlauge. Man säuert mit Salzsäure an und krystallisirt den in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag aus kochendem Wasser. Die Estersäure scheidet sich in prismatischen Krystallen aus, die bei 195° schmelzen. Derselbe Körper entsteht als Nebenproduct der Darstellung des neutralen Esters beim Ansäuern der alkalischen Waschwässer.

0.2800 g Sbst.: 0.5808 g CO_2, 0.1395 g H_2O.

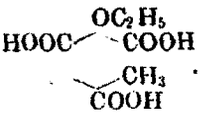
$C_{14}H_{16}O_7$. Ber. C 56.76, H 5.41.
Gef. » 56.57, » 5.54.

[1]) Diese Berichte 19, 795.

0.2706 g Sbst. werden von 1.9 ccm Normalnatronlauge genau neutralisirt: Theorie 1.8 ccm.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid versetzt eine braune Fällung. Nach der Meyer'schen Esterificirungs- resp. Verseifungs-Regel ist die Structurformel der Estersäure wahrscheinlich die oben geschriebene; die Verseifungsfähigkeit einer Carboxäthylgruppe wird durch die beiden orthoständigen Substituenten vermindert.

Methyläthoxytrimesinsäure,



Man kocht lange, anfangs unter Rückfluss, nachher ohne Kühler den neutralen Ester oder die Estersäure, mit überschüssiger starker Natronlauge. Aus der concentrirten, mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich langsam ein weisser Niederschlag ab, der auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser vorsichtig gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Durch Ausäthern kann die im Waschwasser gelöst gebliebene Säure gewonnen werden. Fast theoretische Ausbeute.

Je nach den Krystallisationsbedingungen erhält man die Methyläthoxytrimesinsäure in zwei verschiedenen Formen. Aus nicht zu sehr concentrirten wässrigen Lösungen scheidet sie sich in Gestalt warzenförmig angeordneter Nädelchen mit einem Molekül Krystallwasser ab, welches sie bei 100° leicht verliert.

0.3013 g Sbst.: 0.0188 g H_2O (100°), 0.5557 g CO_2, 0.1173 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_7 + H_2O$. Ber. H_2O 6.29, C 50.35, H 4.19.
Gef. » 6.24, » 50.30, » 4.33.

Aus stark concentrirten, wässrigen Lösungen scheidet sie sich langsam in Form von Warzen und Krusten ab, die aus anhydrischen harten Kryställchen bestehen. Die Substanz ergab, nach dem Trocknen bei 100°, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, folgende Zahlen:

0.2866 g Sbst.: 0.5637 g CO_2, 0.1185 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_7$. Ber. C 53.73, H 4.48.
Gef. » 53.64, » 4.59.

Die entwässerte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 238°, die anhydrische bei 242—243°.

Die Oxydationsversuche der Methyläthoxytrimesinsäure blieben erfolglos. Die Oxydation auf dem kochendem Wasserbade mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat, welches in sehr verdünnter alkalischer Lösung (1 Permanganat, 200 Wasser) langsam zugesetzt wurde, dauert einige Tage, auch mit wenigen Grammen der Säure. Aus der alkalischen concentrirten Flüssigkeit erhält man durch Ausäthern

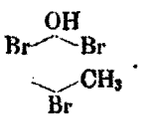
nur den Theil der ursprünglichen Säure, der nicht völlig zerstört wurde. Arbeitet man in saurer Lösung, so wird die Säure nur viel rascher zerstört; von einer tetrabasischen oder einer neuen tribasischen Säure habe ich keine Spur erhalten.

Bromirung der Methyloxytrimesinsäure.

Die Bromirung der Methyloxytrimesinsäure verläuft verschiedenartig, je nachdem in Wasser oder in Essigsäurelösung gearbeitet wird. Aus einer wässrigen kalten Lösung des Esters fällt Bromwasser eine weisse Substanz. Man beseitigt mit einigen Tropfen von einer Lösung schwefliger Säure das überschüssige Brom, filtrirt und kocht mit Benzol den scharf getrockneten Niederschlag. Man erhält einen leicht löslichen Theil, der in Benzol gelöst bleibt, und einen sehr schwer löslichen, welcher in kleinen Nädelchen krystallisirt.

Die Bromirung in Essigsäurelösung führt fast ausschliesslich zu dem zweiten Körper. Langsam entsteht in der Kälte ein krystallinischer Niederschlag, während die Mutterlauge, durch schweflige Säure entfärbt und mit Wasser versetzt, eine neue Menge derselben Substanz liefert. Der Körper ist in Benzol schlecht löslich und identisch mit jenem, durch Bromiren in wässriger Lösung erhaltenen.

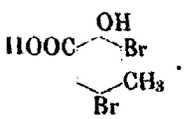
Die leicht in Benzol lösliche Verbindung bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine gelbe Flüssigkeit zurück, die rasch zu einer faserigen Masse erstarrt. Durch Krystallisiren aus Alkohol entstehen weisse, kurze Nädelchen vom Schmp. 82°, deren Analyse zu der Formel $C_7H_5OBr_3$ führte und die mit dem Tribrommetakresol von Claus[1]) identificirt wurden.



0.2747 g Subst.: 24 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_5OBr_3$. Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.89.

Dibrom-γ-kresotinsäure,



Die schwer in Benzol lösliche Substanz krystallisirt aus heissem, wasserhaltigem Alkohol in weissen, bei 233—234° schmelzenden Nädelchen; sie entsteht, wie aus dem Bromgehalt derselben zu schliessen

[1]) Journ. für prakt. Chem. 39, 59.

ist, aus der Methyloxytrimesinsäure durch Ersatz von zwei Carboxylgruppen durch ebenso viele Bromatome.

0.2532 g Sbst.: 16.25 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

0.2091 g Sbst.: 13.5 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_6O_3Br_2$. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.34, 51.65.

Dieselbe bromirte Säure erhält man durch Bromiren der γ-Kresotinsäure in Essigsäurelösung. Schon während des Bromzusatzes schlägt sich eine krystallinische Substanz nieder, deren Identität mit der aus Methyloxytrimesinsäure gewonnenen sich aus dem Schmp. 233—234°, der Analyse und sämmtlichen anderen Eigenschaften ergiebt:

0.1338 g Sbst.: 8.6 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_6O_3Br_2$. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.57.

Da nach den Substitutionsregeln im aromatischen Kern ein Dibromsubstitutionsproduct der γ-Kresotinsäure (OH : CH_3 : COOH = 1 : 3 : 6) die obige Structurformel erhalten muss, so sind hierdurch die Plätze derjenigen Carboxylgruppen festgestellt, welche beim Bromiren der Methyloxytrimesinsäure durch Brom ersetzt werden.

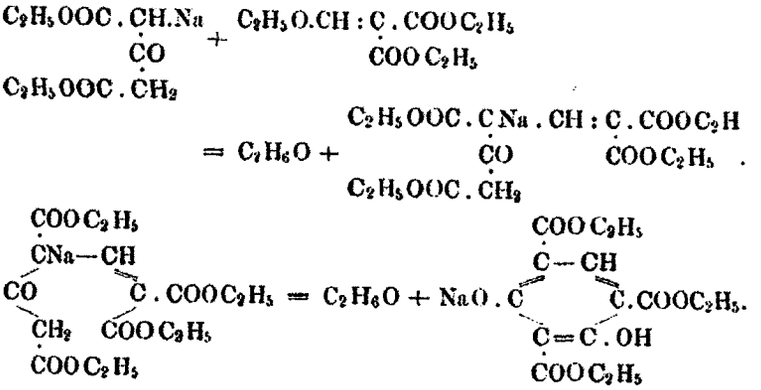
Messina, Juli 1899, Universitätslaboratorium.

427. G. Errera: Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen.

II. Einwirkung von Aethoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester.

(Eingeg. am 2. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Einwirkung von Aethoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester findet in ähnlicher Weise wie diejenige des Aethoxymethylenacetessigesters statt. Es ist mir ebenso wenig wie dort gelungen, das primär entstehende Reactionsproduct, das heisst den Acetondicarbonsäuremethenylmalonsäureester, zu isoliren, wohl aber den unter Alkoholabspaltung und Ringschliessung sich bildenden Resorcintricarbonsäureester (Dioxytrimesinsäureester).

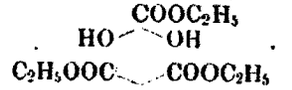


Die Ausbeute an reinem Ester ist jedoch sehr gering und überschreitet nicht 25 pCt. des theoretisch Berechneten.

Wichtig ist, dass, während man für die Darstellung des Methyloxytrimesinsäureesters nicht reinen Acetondicarbonsäureester anzuwenden braucht, für die Condensation mit dem Aethoxymethylenmalonsäureester es unbedingt nöthig ist, von reinem Ester auszugehen. Andernfalls erzeugt der im rohen Acetondicarbonsäureester immer enthaltene Acetessigester durch eine jener, in der vorhergehenden Mittheilung schon beschriebenen Aethoxymethylengruppenverschiebungen eine beträchtliche Menge von Methyloxytrimesinsäureester, welche sehr schwer zu beseitigen ist. Die Bildung von Methyloxytrimesinsäureester ist wahrscheinlich so zu deuten, dass der Aethoxymethylenmalonsäureester den Acetessigester in den Aethoxymethylenacetessigester und dieser den Acetondicarbonsäureester in Methyloxytrimesinsäureester verwandelt.

Aus dem Resorcintricarbonsäureester erhält man leicht das Monoamid und aus diesem durch Verseifen das Amid der freien Säure. Ein Diäthylester entsteht aus dem Triäthylester durch vorsichtiges Kochen mit Natronlauge, während die vollständige Verseifung unter Kohlensäureabspaltung stattfindet und eine mit der α-Resorcindicarbonsäure von Senhofer und Brunner[1]) identische Säure liefert.

Experimenteller Theil.

Resorcintricarbonsäureester (Dioxytrimesinsäureester), 

Eine Lösung von 2.2 g (ein Atom) Natrium in etwa 25 g absolutem Alkohol wird mit 19.4 g (ein Molekül) Acetondicarbonsäure-

[1]) Jahresber. 1880, 835; diese Berichte 13, Ref. 930.

ester (aus der Kupferverbindung), sodann mit 20.7 g (ein Molekül) Aethoxymethylenmalonsäureester versetzt, wobei unter freiwilliger Erwärmung und dunkelrother Färbung eine merkliche Trübung stattfindet. Nach einer halben Stunde wird eine gleiche Menge Natriumäthylatlösung zugesetzt; die Flüssigkeit erwärmt sich zum zweiten Male und gerinnt zu einer gallertartigen Masse. Nach einigen Stunden wird das Ganze mit Wasser in Lösung gebracht, mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedene teigige Masse mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt so etwa 10 g einer in weissen Nadeln krystallisirenden Substanz, deren Analyse folgende Werthe ergab:

0.2577 g Sbst.: 0.5256 g CO_2, 0.1319 g H_2O.
0.2961 g Sbst.: 0.6012 g CO_2, 0.1473 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_8$. Ber. C 55.22, H 5.52.
Gef. » 55.63, 55.38, » 5.69, 5.53.

Der Resorcintricarbonsäureester ist in Benzol und Toluol sehr leicht, in kochendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet er sich in glänzenden Nadeln ab, die bei 104—105° schmelzen. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung.

Resorcintricarbonsäurediäthylester, $C_6H\begin{cases}(OH)_2\\(COOC_2H_5)_2\\COOH\end{cases}$.

Diese Estersäure erhält man aus dem Resorcintricarbonsäureester durch Kochen mit der äquimolekularen Menge Natronlauge. Nach dem Erkalten wird der nicht in Reaction getretene Ester abfiltrirt und die passend concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. Weisse, wasserhaltige, feine Nädelchen, in Alkohol sehr löslich, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei 150—151° schmelzen.

0.2063 g Sbst.: 0.0117 g H_2O (100°).
0.2354 g Sbst.: 0.4258 g CO_2, 0.1122 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_8 + H_2O$. Ber. H_2O 5.69, C 49.37, H 5.06.
Gef. » 5.67, » 49.33. » 5.29.

Natriumsalz, $C_{13}H_{13}O_8Na$. Concentrirt man sehr stark die ölige filtrirte Verseifungslösung, so bilden sich beim Erkalten lange, faserige Nadeln, die, nach dem Absaugen und Waschen auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser, schon analysenrein sind. Die lufttrockne Substanz enthält kein Krystallwasser.

0.1609 g Sbst.: 0.0357 g Na_2SO_4.

$C_{13}H_{13}O_8Na$. Ber. Na 7.19. Gef. Na 7.19.

Resorcintricarbonsäurediäthylesteramid, $C_6H\begin{cases}(OH)_2\\(COOC_2H_5)_2\\CO.NH_2\end{cases}$.

Das Amid der oben beschriebenen Estersäure stellt man leicht durch Lösen der Säure in überschüssigem, kaltem, wässrigem Ammoniak dar. Kurz darauf beginnt die Abscheidung einer weissen, krystallinischen Substanz, bis zur Bildung eines dicken Breies. Nach eintägigem Stehen fügt man, ohne den Niederschlag von der Mutterlauge zu trennen, Salzsäure hinzu, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Weingeist. Zur Trockne gebracht, liefert die alkoholische Mutterlauge einen Rückstand, welcher aus einem Gemisch des Amids mit dem nicht in Reaction getretenen Ester besteht. Durch Versetzen mit sehr verdünnter Ammoniaklösung lassen sich die beiden Substanzen trennen: das Ammoniak nimmt nur das Amid auf, welches man aus der Lösung durch Ansäuern fällt. Die Analyse ergab:

0.2344 g Sbst.: 0.4538 g CO_2, 0.1123 g H_2O.

0.2848 g Sbst.: 11.8 ccm N (26°, 761.6 mm corr.).

$C_{13}H_{15}NO_7$. Ber. C 52.53, H 5.06, N 4.71.
Gef. » 52.80, » 5.32, » 4.65.

Das Amid ist auch in siedendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die bei 218—219° schmelzen.

Resorcintricarbonsäuremonoamid, $C_6H\begin{cases}(OH)_2\\(COOH)_2\\CO.NH_2\end{cases}$.

Kocht man das Amid der Estersäure mit Natronlauge, so erfolgt die Verseifung der Carboxyäthylgruppen, während die Amidgruppe unverändert bleibt. Will man den Niederschlag in leicht zu reinigender Form erhalten, so ist es unbedingt nothwendig, die noch siedende Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen; wartet man hingegen, bis die Flüssigkeit kalt geworden ist, so scheidet sich das Product in Gestalt äusserst feiner Flocken aus, welche die Poren des Filters verstopfen und nach dem Trocknen am Papier fest kleben. Da das Amid in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Essigsäure, fast unlöslich ist, habe ich es für genügend gehalten, dasselbe sorgfältig mit Wasser zu waschen und darauf zu analysiren. Die gewonnenen Zahlen, wenn auch nicht vollkommen mit den theoretischen übereinstimmend, lassen keinen Zweifel über die der Substanz zu ertheilende Formel.

0.1462 g Sbst.: 0.2480 g CO_2, 0.0432 g H_2O.

$C_9H_7NO_7$. Ber. C 44.81, H 2.90.
Gef. » 45.33, » 3.28.

Das Säureamid schmilzt bei etwa 245° unter Zersetzung. Seine Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Das Baryumsalz, $C_9H_5O_7NBa + 3H_2O$, wird aus einer Lösung des Säureamids in ammoniakhaltigem Wasser, welche durch Sieden von dem überschüssigen Ammoniak befreit ist, durch Baryumchlorid gefällt. Der sandige krystallinische Niederschlag scheidet sich, obgleich in Wasser wenig löslich, aus viel kochendem Wasser beim Erkalten in Gestalt kleiner, farbloser Nädelchen ab. Die lufttrockne Substanz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welche sie beim Erhitzen verliert.

0.2702 g Sbst.: 0.0539 g H_2O (140°), 0.1434 g $BaSO_4$.

0.1518 g Sbst.: 0.0193 g H_2O (140°), 0.0818 g $BaSO_4$.

0.3010 g Sbst.: 9 ccm N (28°, 761.6 mm corr.).

$C_9H_5O_7NBa + 3H_2O$.	Ber. H_2O 12.56,	Ba 31.86,	N 3.26.
	Gef. » 11.55, 12.71,	» 31.22, 31.68,	» 3.32.

α-Resodicarbonsäure, $C_6H_2\begin{matrix}(OH)_2\\(COOH)_2\end{matrix}$.

Man kocht den Resorcintricarbonsäureester mit überschüssiger Natronlauge und fügt dann viel Salzsäure der kochenden Flüssigkeit hinzu, wobei eine reiche Abscheidung von silberglänzenden Blättchen eintritt, welche sich auf den Boden des Gefässes rasch absetzen. Auf dem Filter gesammelt und mit Wasser sorgfältig gewaschen, ist die Substanz schon analysenrein und besitzt die Zusammensetzung einer Resorcindicarbonsäure.

0.2410 g Sbst.: 0.4280 g CO_2, 0.0728 g H_2O.

$C_8H_6O_6$.	Ber. C 48.48,	H 3.03.
	Gef. » 48.43,	» 3.36.

Sie schmilzt bei 304—305°, ist kaum in kaltem und sehr schwer auch in kochendem Wasser löslich, aus welchem sie in silbernen Blättchen krystallisirt; leichter wird sie von Alkohol aufgenommen. Statt der dem Ester entsprechenden Säure erhält man demnach eine andere, welche sich durch einen Mindergehalt eines Kohlendioxyd-Moleküls von derselben unterscheidet. Arbeitet man anders, als oben angegeben, d. h. fügt man der bei der Verseifung resultirenden Flüssigkeit kalte Salzsäure hinzu, so erhält man eine andere, in seidenartigen Nadeln krystallisirende Substanz, welche ohne Zweifel ein saures Natriumsalz ist. Dieses Salz ist wenig beständig und zersetzt sich allmählich beim Krystallisiren aus Wasser in das neutrale, leicht lösliche Salz und in die freie Säure, die sich in Gestalt eines kaum löslichen, krystallinischen Pulvers absetzt. Die Analyse von augenscheinlich homogenen Krystallen ergab thatsächlich eine viel geringere Natriummenge, als die theoretisch berechnete.

Was die Constitution der Säure betrifft, so ist die Wahl nur zwischen den beiden Formeln



möglich. Es sind auch zwei diesen Formeln entsprechende Säuren bekannt: die eine, von Tiemann und Lewy[1]) aus dem betreffenden Aldehyd durch Kalischmelze gewonnen und Resorcindicarbonsäure genannt, eine in Wasser leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende und bei 194° schmelzende Substanz; die andere, die α-Resodicarbonsäure von Senhofer und Brunner[2]), durch Erwärmen des Resorcins mit Ammoniumcarbonat im Einschmelzrohr erhalten und als selbst in kochendem Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether lösliche, bei 276° schmelzende, mikroskopische Tafeln (aus Wasser) beschrieben.

Wenn man annimmt, dass bei der Tiemann-Lewy'schen Reaction keine Umlagerung stattgefunden hat, so muss die von mir erhaltene Säure mit der einen oder der anderen identisch sein. Der Vergleich der Eigenschaften schliesst die Tiemann'sche Säure sogleich aus, während sich daraus die Identität mit der von Senhofer und Brunner dargestellten als sehr wahrscheinlich erweist, ungeachtet der beträchtlichen Schmelzpunktsverschiedenheit. Um jedes Bedenken auszuschliessen, habe ich letztere Verbindung wieder nach der nur insofern modificirten Senhofer'schen Methode dargestellt, dass, anstatt die Reaction auf einmal vor sich gehen zu lassen, ich die β-Resorcylsäure nach Bistrzycky und Kostanecki zuerst darstellte und diese sodann mit Wasser und Natriumbicarbonat einige Stunden lang im Einschmelzrohr auf 160° erhitzte. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, zeigte die so erhaltene Säure den von mir angegebenen, nicht den Senhofer und Brunner'schen, tieferen Schmelzpunkt.

Um die Identität der beiden Säuren besser festzustellen und in der Hoffnung, deren Structurformel bestimmen zu können, habe ich beide nach Fischer's Methode und mit gleichem Ergebniss esterificirt. Nach fünfstündigem Sieden mit der zwanzigfachen Menge (d. h. der zur vollständigen Lösung in der Wärme nöthigen) dreiprocentiger alkoholischer Salzsäurelösung, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und der feste Rückstand mit verdünnter wässriger Sodalösung verrieben, wobei fast vollständige Auflösung eintrat.

[1]) Diese Berichte 10, 22, 12.
[2]) loc. cit.

α-Resodicarbonsäuremonoäthylester, $C_6H_2\begin{matrix}(OH)_2\\COOC_2H_5\\COOH\end{matrix}$.

Der im Natriumcarbonat gelöste Theil, ein Gemenge der nicht esterificirten Säure mit dem Monoäthylester, wird mit Salzsäure wieder gefällt und wiederholt aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt, bis sich der Schmelzpunkt bei 202—203° scharf einstellt. Enthält der Ester freie Säure, so schmilzt er bei etwa 212°, lässt aber einen Rückstand übrig, der bei viel höherer Temperatur flüssig wird. Der Monoäthylester krystallisirt in glänzenden, flachen Nadeln.

0.2060 g Sbst.: 0.3985 g CO_2, 0.0887 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_6$ Ber. C 53.10, H 4.42.
Gef. » 52.76, » 4.78.

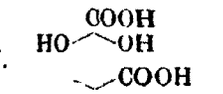
α-Resodicarbonsäurediäthylester, $C_6H_2\begin{matrix}(OH)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$.

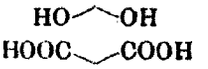
Der kleine, in Soda unlösliche Theil wird von kaltem Weingeist schwer gelöst und krystallisirt aus heissem in langen flachen Nadeln, die bei 137° schmelzen. Die Substanz erwies sich durch die Analyse als der neutrale Ester der α-Resodicarbonsäure:

0.0886 g Sbst.: 0.1843 g CO_2, 0.0478 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.
Gef. » 56.73, » 5.99.

Ebenso wie bei dem in der vorigen Mittheilung studirten Fall, giebt diese Esterificirung kein entscheidendes Ergebniss; wenn einerseits durch die kleine gebildete Diäthylestermenge die Formel I für die α-Resodicarbonsäure wahrscheinlicher wird, beweisen neue Versuche [1]) an-

I. 

II. 

dererseits, dass Carboxyl mit zwei Gruppen in o-Stellung leichter abgespalten wird, und folglich steht die Bildung aus der Tricarbonsäure in besserem Einklang mit der Formel II. Ich lasse indessen die Constitutionsfrage dahingestellt, beabsichtige aber, auch die Tiemann'sche Säure vom Gesichtspunkte der Esterificirung zu untersuchen und das cyclische Condensationsproduct des Malonsäuremethenylacetessigesters, welche die symmetrische Formel I des Resodicarbonsäureesters besitzen muss, darzustellen.

Messina, Universitätslaboratorium, Juli 1899.

[1]) Diese Berichte 32, 1549.

428. Fr. Fichter und Albert Krafft: Ueber Vinylessigsäure.

(Eingeg. am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die vor Kurzem unter dem gleichen Titel erschienene Mittheilung von Wislicenus[1]) veranlasst uns zur Publication folgender Versuche aus einer vor Jahresfrist abgeschlossenen Arbeit[2]).

Die nach v. Pechmann und Jenisch[3]) dargestellte β-Oxyglutarsäure giebt bei der trocknen Destillation im luftverdünnten Raum, neben der von den genannten Autoren beobachteten Glutaconsäure, eine einbasische, ungesättigte, flüssige Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ in ganz beträchtlicher Menge[4]). Für den Bildungsmechanismus dieser unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser aus der β-Oxyglutarsäure entstehenden Säure $C_4H_6O_2$ kommen drei Möglichkeiten in Betracht:

I. Aus der β-Oxyglutarsäure entsteht primär Glutaconsäure und diese verliert secundär Kohlendioxyd.

Diese Möglichkeit muss ausgeschlossen werden: denn Glutaconsäure giebt, wie besondere Versuche erwiesen, bei der Destillation in vacuo fast glatt das von Buchner[5]) beschriebene Glutaconsäureanhydrid, neben ganz untergeordneten Mengen flüchtiger Säuren.

II. Unabhängig von der Bildung der Glutaconsäure verliert die β-Oxyglutarsäure Kohlendioxyd und liefert β-Oxybuttersäure, die ihrerseits unter Wasserabspaltung in eine Säure $C_4H_6O_2$ übergeht.

Auch diese Annahme muss verworfen werden, denn wir konnten nachweisen, dass unter den für die Destillation der β-Oxyglutarsäure eingehaltenen Bedingungen β-Oxybuttersäure ganz unzersetzt bei circa 130° unter einem Druck von 12—14 mm siedet.

III. Unabhängig von der Bildung der Glutaconsäure spaltet β-Oxyglutarsäure Wasser ab und geht in eine β-Lactonsäure über, die als β-Lacton in der Wärme leicht Kohlendioxyd verliert, wodurch eine βγ-ungesättigte einbasische Säure entsteht:

$$HOOC_2 . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . COOH \rightarrow CH_2\!-\!CH . CH_2 . COOH \rightarrow$$
$$\begin{matrix} & & \\ & CO-O & \end{matrix}$$
$$\rightarrow CO_2 + CH_2 : CH . CH_2 . COOH.$$

Diese letzte Annahme giebt die beste Erklärung für die Bildung der einbasischen ungesättigten Säure: die letztere erscheint hierdurch als die lange gesuchte Vinylessigsäure. Ihre Eigenschaften sind kurz folgende: leicht flüchtiges, hygroskopisches, im Kältegemisch nicht

[1]) Diese Berichte 32, 2017.
[2]) Arch. sc. phys. nat. Genève [4] 6, 402; Centralbl. 1898, II, 1011.
[3]) Diese Berichte 24, 3250.
[4]) Ungefähr dreimal soviel Säure $C_4H_6O_2$ als Glutaconsäure.
[5]) Diese Berichte 27, 882.

erstarrendes Liquidum vom Siedepunkt 168° unter gewöhnlichem und 70—71° unter 12—14 mm Druck.

$C_4H_6O_2$: Ber. C 55.81, H 6.98.
Gef. » 55.31, 55.24, » 7.02, 7.04.

Calciumsalz aus heisser Lösung krystallisirt:

$(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$. Ber. H_2O 7.89. Gef. H_2O 7.80.
$(C_4H_5O_2)_2Ca$. » Ca 19.05. » Ca 18.99.

Die Zusammensetzung dieses Salzes stimmt überein mit derjenigen des vinylessigsauren Calciums von J. Wislicenus[1]).

Calciumsalz, aus kalter Lösung durch Verdunsten:

$(C_4H_5O_2)_2Ca + 2H_2O$. Ber. H_2O 14.65. Gef. H_2O 13.62.
$(C_4H_5O_2)_2Ca$. » Ca 19.05. » Ca 19.14.

Baryumsalz:

$(C_4H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.45. Gef. H_2O 10.53.
$(C_4H_5O_2)_2Ba$. » Ba 44.62. » Ba 44.56.

Silbersalz:

$C_4H_5O_2Ag$. Ber. C 24.09, H 2.59, Ag 55.96.
Gef. » 23.90, » 2.62, » 56.06.

Unser Beweis, dass die beschriebene Säure wirklich Vinylessigsäure ist, zeigt noch manche Lücken: namentlich ist es uns nicht gelungen, die intermediär auftretende β-Lactonsäure zu fassen; ferner nehmen wir von dieser hypothetischen β-Lactonsäure an, dass sie in der Hitze leicht Kohlendioxyd abspaltet, wie die Nitrophenylmilchsäurelactone von Einhorn[2]), während andererseits A. v. Baeyer vor zwei Jahren[3]) eine β-Lactonsäure beschrieb, die nach seinen Beobachtungen bei der Destillation kein Kohlendioxyd verliert.

Zur Aufklärung dieser Fragen sind neue Arbeiten im hiesigen Laboratorium in Gang gesetzt worden: es soll vor allem die Reaction an Homologen der β-Oxyglutarsäure studirt werden, die von den substituirten Acetondicarbonsäureestern aus leicht zugänglich sind. Auch die Untersuchung der Vinylessigsäure soll nach verschiedenen Richtungen erweitert und vertieft werden: denn unsere Vinylessigsäure zeigt eine auffallende Aehnlichkeit mit der Isocrotonsäure, und wenn sie wirklich mit derselben identisch ist, so könnte die Annahme der sterischen Isomerie von Crotonsäure und Isocrotonsäure nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Wir hoffen, über diese neuen Versuche bald Näheres berichten zu können.

Basel, October 1899. Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte 32, 2048. [2]) Diese Berichte 16, 2208.
[3]) Diese Berichte 30, 1954.

429. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. III. Die Mercaptole und Disulfone der Ketosäuren und die aus denselben entstehenden ungesättigten, schwefelhaltigen Säuren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Ebenso wie die gewöhnlichen Ketone mit zwei Molekülen der verschiedenen Mercaptane unter Wasseraustritt die sogenannten Mercaptole und diese bei der Oxydation die entsprechenden Disulfone liefern, mussten aus den Ketosäuren, entsprechend ihrer Ketonnatur, analoge Verbindungen entstehen, und es war zu erwarten, dass man auf diese Weise eine ganze Reihe homologer Disulfoncarbonsäuren würde darstellen können. Dies ist jedoch nicht der Fall. Schon die Untersuchungen Baumann's [1]) zeigten, dass die einfachste α-Ketosäure, die Brenztraubensäure, $CH_3.CO.COOH$, zwar mit Mercaptanen unter Einwirkung trocknen Salzsäuregases in normaler Weise Mercaptole liefert, dass diese aber bei der Oxydation zum Disulfon zugleich Kohlensäure abspalten, sodass an Stelle der erwarteten α-Diäthylsulfonpropionsäure nur Aethylidendiäthylsulfon, $CH_3.CH(SO_2.C_2H_5)_2$, erhalten wird. Da die β-Ketosäuren in freiem Zustande nicht beständig sind, konnte hier eine directe Darstellung der entsprechenden Disulfoncarbonsäuren nicht versucht werden, doch wies Baumann nach, dass die Ester der β-Ketosäuren, z. B. der Acetessigester, normale Mercaptole [2]) liefern und dass diese Ester auch zu β-Disulfoncarbonsäureestern [3]) oxydirbar sind. Es lag nun nahe, zu versuchen, ob die Darstellung der freien β-Disulfoncarbonsäuren durch Verseifung ihrer Ester möglich sei. Derartige Versuche wurden von Autenrieth [4]) ausgeführt, ergaben jedoch, dass die Disulfone, sowohl des Acetessigesters selbst als auch seiner Alkylderivate, zugleich mit der Verseifung stets noch eine weitere Zersetzung erleiden. Beim Acetessigesterdisulfon wird nämlich die eine der beiden Sulfongruppen mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe als Sulfinsäure abgespalten, und die entstehende Säure erwies sich als Sulfonisocrotonsäure:

$$CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O$$
$$= CH_3.C(SO_2.C_2H_5):CH.COOH + C_2H_5.SO_2H + C_2H_5.OH.$$

---

[1]) Diese Berichte 19, 2814.
[2]) Diese Berichte 19, 1790.
[3]) Diese Berichte 19, 2806.
[4]) Ann. d. Chem. 259, 351.

Bei den Derivaten des alkylirten Acetessigesters verlief die Verseifung noch complicirter und lieferte kein fassbares Product, und jedenfalls kein Crotonsäurederivat.

Bezüglich der γ-Ketosäuren erwähnen Baumann und Escales [1]) nur kurz, dass die Lävulinsäure mit Phenylmercaptan ein Mercaptol bildet, doch glückte dessen Oxydation zu einem Disulfon diesen Forschern nicht.

Es schien mir nun im Verlauf meiner Untersuchungen über die Disulfone nöthig, die eben angeführten Resultate früherer Arbeiten nach verschiedenen Richtungen zu ergänzen.

Bei den α-Ketosäuren war zu entscheiden, ob die Ester derselben im Gegensatz zu den freien Säuren die normalen Disulfone liefern würden, und falls dies geschah, wie sich die Ester der α-Disulfoncarbonsäuren bei der Verseifung verhalten würden. Da hier zwischen den beiden Kohlenoxyd-Gruppen keine Methylen-Gruppe vorhanden ist, scheint die Bildung ungesättigter Säuren, wie sie aus den β-Disulfoncarbonsäureestern entstehen, ausgeschlossen. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass der Brenztraubensäureester ein normales Mercaptol und Disulfon liefert und der α-Diäthylsulfonpropionsäureester eine wohlcharakterisirte, sehr beständige Verbindung ist. Bei der Verseifung desselben wird, wie zu erwarten war, zwar keine Sulfinsäure abgespalten, doch lässt sich die α-Disulfoncarbonsäure trotzdem nicht darstellen, weil die schon von Baumann bei der Oxydation des Brenztraubensäuremercaptols beobachtete Kohlensäureabspaltung auch hier eintritt. Es entsteht dementsprechend Aethylidendisulfon.

Bei den β-Ketosäuren fand ich die Angaben Authenrieth's über das Verhalten der Disulfone des Acetessigesters und seiner Alkylderivate durchaus bestätigt. Hier wurden jedoch die Zwischenproducte einer eingehenderen Untersuchung unterzogen. Die β-Dithioalkylcarbonsäureester erwiesen sich als ziemlich beständige Verbindungen, die unter vermindertem Druck sogar destillirt und so ganz rein dargestellt werden können. Sie liefern bei der Verseifung mit verdünntem Alkali zunächst anscheinend die wahren β-Dithioalkylcarbonsäuren, doch sind diese sehr unbeständig und lassen sich nicht reinigen. Beim Umkrystallisiren spalten sie ein Molekül Mercaptan ab und liefern β-Monothioalkylisocrotonsäuren, beziehungsweise deren Homologe

$$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH_2 . COOH = C_2H_5 . SH + CH_3 . C(SC_2H_5) : CH . COOH.$$

Die Säuren wurden näher untersucht.

Entsprechend der grossen Beständigkeit der γ-Ketosäuren sind in dieser Reihe auch die Sulfonderivate sehr beständig. Hier lassen

[1]) Diese Berichte 19, 1795.

sich, wie im Folgenden gezeigt wird, die Disulfoncarbonsäuren leicht und glatt in freiem Zustande darstellen und zwar sowohl durch directe Mercaptancondensation und darauf folgende Oxydation der freien Säure als auch durch Verseifung des analog dargestellten Esters. Die so dargestellte γ-Diäthylsulfonvaleriansäure ist eine äusserst beständige Verbindung, die auch bei andauerndem Kochen mit Alkali weder Sulfinsäure noch Kohlensäure abspaltet.

Da zweibasische Ketosäuren meines Wissens in der Richtung dieser Arbeit auch noch nicht untersucht worden sind, zog ich auch eine solche, die Acetondicarbonsäure [1]), in den Kreis meiner Untersuchung. Der Ester dieser Säure bildet mit Aethylmercaptan ein normales Mercaptol, das sich leicht zum entsprechenden Disulfon oxydiren lässt. Versucht man jedoch, durch Verseifung des Mercaptolesters einerseits und des Disulfonesters andererseits, zu den freien Säuren zu gelangen, so findet in beiden Fällen, dem Charakter der Acetondicarbonsäure als β-Ketosäure entsprechend, eine weitere Zersetzung, nämlich Abspaltung vom Aethylmercaptan einerseits, von Aethylsulfinsäure andererseits, statt, und es bildet sich Thioäthyl- beziehungsweise Aethylsulfon-Glutaconsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ C(SC_2H_5)_2 \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH.COOH \\ C.SC_2H_5 \\ CH_2.COOH \end{array} + C_2H_5.SH + 2C_2H_5.OH,$$

$$\begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ C(SO_2C_2H_5)_2 \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH.COOH \\ C.SO_2C_2H_5 \\ CH_2.COOH \end{array} + C_2H_5.SO_2H + 2C_2H_5.OH.$$

Versucht man, die freie Acetondicarbonsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen mit Mercaptan zu condensiren, so erhält man nicht das normale Mercaptol, sondern dieses spaltet sofort ein Molekül Mercaptan ab, und es entsteht dieselbe Thioäthylglutaconsäure, wie bei der Verseifung des Acetondicarbonsäureestermercaptols. Diese Abspaltung lässt sich jedoch verhindern, wenn man unter sehr sorgfältiger Abkühlung arbeitet, und es gelingt so, das normale Mercaptol der Acetondicarbonsäure, die β-Dithioäthylglutarsäure, zu isoliren. Bei der Oxydation dieser Säure zum Sulfon findet diese Abspaltung jedoch auch bei sorgfältigster Kühlung statt, und hier entsteht, ebenso wie bei der Verseifung des Esters, anstatt Diäthylsulfonglutarsäure die ungesättigte Aethylsulfonglutaconsäure.

[1]) Das hierzu nöthige Material wurde mir in liebenswürdigster Weise von den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning zur Verfügung gestellt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen.

Die Einzelheiten der angestellten Versuche, sowie die Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen finden sich im Folgenden kurz beschrieben. Mit weiteren Versuchen auf diesem Gebiet, namentlich über das Verhalten der dialkylirten β-Ketosäuren, ist auf meine Veranlassung Hr. Cand. Ebers in hiesigem Institut zur Zeit beschäftigt.

Experimenteller Theil.

1. α-Ketosäuren. Leitet man in ein Gemisch von 5 g Brenztraubensäureäthylester und 6 g Aethylmercaptan trocknes Salzsäuregas ein, so findet Condensation statt und scheidet sich ein gelbes Oel aus; dasselbe ist, wie das Verhalten bei der Oxydation beweist:

α-Dithioäthylpropionsäureester (Brenztraubensäureestermercaptol), $CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . COOC_2H_5$.

Schüttelt man diese Verbindung andauernd, unter mehrmaligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, mit überschüssiger kalter Kaliumpermanganatlösung und entfärbt die Flüssigkeit durch Einleiten von schwefliger Säure, so entsteht das entsprechende Disulfon, das sich zum Theil ausscheidet, zum Theil ausgeäthert wird. Meist gelingt es nicht, die Oxydation in einem Process zu beenden. Wenn die isolirte Substanz daher nicht fest wird, muss dieselbe noch einmal in gleicher Weise oxydirt werden. Die Verbindung ist

α-Diäthylsulfonpropionsäureester (Brenztraubensäureesterdisulfon), $CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_2 . COOC_2H_5$.

Sie krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in langen, farblosen, salpeterähnlichen Spiessen vom Schmp. 60–62°.

0.1962 g Sbst.: 0.2709 g CO_2, 01125 g H_2O.
0.2193 g Sbst.: 0.3524 g $BaSO_4$.

$C_9H_{18}S_2O_6$. Ber. C 37.8, H 6.3, S 22.4.
Gef. » 37.6, » 6.2, » 22.1.

Kocht man diesen Ester ½ Stunde mit 10-procentiger Natronlauge, so löst er sich vollständig und die Flüssigkeit liefert nach dem Erkalten, reichlicher durch Ausäthern eine wohlkrystallisirende Verbindung, die aber, wie schon die Ausscheidung aus alkalischer Lösung beweist, nicht die gesuchte Säure ist. Der Analyse nach hat Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden, und es liegt das schon von Baumann[1]) erhaltene *Aethylidendisulfon*, $CH_3 . CH(SO_2C_2H_5)_2$, vor.

0.2037 g Sbst.: 0.4445 g $BaSO_4$.

$C_6H_{14}S_2O_4$. Ber. S 29.9. Gef. S 30.0.

[1]) Diese Berichte 19, 2814.

Da jedoch das so erhaltene Product den Schmp. 75—76° zeigt, während Baumann 60° angiebt, wurde zur Sicherheit noch das von diesem Forscher erwähnte Aethylidendiäthylsulfonmonobromid durch Zusatz von Bromwasser zur concentrirten wässrigen Lösung dargestellt. Es zeigte den Schmp. 114—115° (Baumann 115°). Die vorliegende Verbindung ist mit der Baumann'schen also zweifellos identisch. Eine Säure konnte bei der Verseifung nicht erhalten werden.

2. β-Ketosäuren. Es wurden zunächst die Versuche Autenrieth's (siehe Einleitung) mit Acetessigester, Methylacetessigester und Aethylacetessigester wiederholt und in jeder Beziehung bestätigt gefunden. Es mag jedoch erwähnt werden, dass bei Anwendung grösserer Mengen die Oxydation der Mercaptole nur sehr schwer vollständig zu erreichen ist und dass es dazu nöthig wird, die theilweise oxydirten Producte mehrmals zu isoliren und von Neuem mit concentrirter Permanganatlösung und Schwefelsäure zu behandeln, da die bei der Operation immer verdünnter werdenden Lösungen bald garnicht mehr einwirken, obwohl sie noch deutlich Permanganat enthalten.

Die Mercaptole der Acetessigester sind von Autenrieth nicht untersucht worden; es schien mir daher lohnend, dies an dieser Stelle zu thun, da dieselben sich als recht beständige Verbindungen von interessanten Eigenschaften erwiesen.

Leitet man in ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Acetessigester und Aethylmercaptan Salzsäuregas, so erfolgt leicht Condensation zu

β-Dithioäthylbuttersäureester (Acetessigestermercaptol),
$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH_2 . COOC_2H_5$.

Das erhaltene Oel wird in Wasser gegossen, mit Chloroform aufgenommen und durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser völlig von Salzsäure befreit. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein Oel, das unter vermindertem Druck zum grossen Theil unzersetzt destillirt. Das Destillat siedet bei 37 mm Druck völlig unzersetzt bei 137—138°. Wenig gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel von merkwürdigem, durchdringendem Geruch. D_{13}^{16} 1.0341. Der Brechungsexponent für Natriumlicht bei 15° ist n_D = 1.50920 (α = 35° 5'), die specifische Brechung 0.28884, die molekulare Brechung 86.652.

0.1625 g Sbst.: 0.3003 g CO_2, 0.1199 g H_2O.
0.1634 g Sbst.: 0.2077 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{20}S_2O_2$. Ber. C 50.8, H 8.5, S 27.2.
Gef. » 50.4, » 8.2, » 27.7.

Da diese und die folgenden analogen Substanzen beim Erhitzen sehr plötzlich unter Entwickelung von Kohlenoxyd zersetzt werden, muss bei den Verbrennungen für eine lange, stark glühende Kupfer-

oxydschicht, sowie für sehr langsame Verbrennung gesorgt werden, da sonst Kohlenoxyd unverbrannt entweicht. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, gute Analysenresultate zu erlangen. Trotzdem aber neben den angegebenen Analysenresultaten andere, ziemlich stark abweichende vorliegen, kann kein Zweifel obwalten, dass den Verbindungen die ihnen zuertheilte Zusammensetzung wirklich zukommt, da dieselben in drei homologen Reihen untersucht wurden und überall vollkommene Analogie zeigen.

Der Ester ist ziemlich schwer verseifbar. Kocht man denselben mit der fünffachen Menge 10-procentiger Natronlauge, so ist erst nach etwa 20 Stunden die Hauptmenge des Esters verschwunden. Säuert man die erkaltete, filtrirte Lösung unter Kühlung vorsichtig an, so findet keine Mercaptanentwickelung statt. Beim Kochen mit Alkali hat also eine Abspaltung von Mercaptan noch nicht stattgefunden, und die in weissgelben Flocken ausgeschiedene Säure ist daher zweifellos im Wesentlichen

β-Dithioäthylbuttersäure (*Acetessigsäuremercaptol*),
$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH_2 . COOH$.

Dieselbe ist jedoch ausserordentlich leicht zersetzlich. Bei allen Versuchen, sie umzukrystallisiren, beobachtet man starke Mercaptanentwickelung, und es resultirt

β-Thioäthylisocrotonsäure, $CH_3 . C(SC_2H_5) : CH . COOH$.

Lange, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol oder ziemlich viel Wasser. Schmp. 90—91°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

0.1923 g Sbst.: 0.3454 g CO_2, 0.1134 g H_2O.
0.1375 g Sbst.: 0.2282 g $BaSO_4$.
0.1870 g Sbst.: 0.2152 g $BaSO_4$.

$C_6H_{10}SO_2$. Ber. C 49.3, H 6.8, S 21.9.
Gef. » 49.0, » 6.5, » 22.8, 21.6.

Basicitätsbestimmung: 0.2024 g Säure verbrauchten 14 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkali. Für das Molekulargewicht 146 berechnen sich 13.9 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Dampft man die Lösung des Ammoniumsalzes jedoch ein, so dissociirt dasselbe und es hinterbleibt die unveränderte Säure. Baryumsalz, $[C_6H_9SO_2]_2Ba + 2H_2O$ (bei 100° getrocknet), durch Schütteln der heissen wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat, Filtriren und Eindampfen der Lösung dargestellt. Lange, weisse Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

0.1975 g Sbst.: 0.018 g H_2O (bei 150°), 0.0394 g $BaSO_4$.

$[C_6H_9SO_2]_2Ba + 2H_2O$. Ber. H_2O 8.0, Ba 29.5.
Gef. » 9.0, » 29.6.

Die Säure ist wahrscheinlich dieselbe, welche aus β-Chlorisocrotonsäure und Mercaptannatrium entsteht[1]), obwohl deren Baryumsalz nur mit 1 Mol.-Wasser krystallisirend angegeben ist.

Der **Aethylester**, welcher durch Lösen der Säure in absolutem Alkohol und Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas dargestellt wurde, ist ein farbloses Oel, das bei 195° (766 mm) unzersetzt siedet.

Behandelt man ein Gemisch von 35 g **Methylacetessigester** und 32 g **Aethylmercaptan** mit Salzsäuregas und verfährt genau wie beim Acetessigester beschrieben, so erhält man

α-Methyl-β-dithioäthylbuttersäureester (Methylacetessigestermercaptol),

$$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH(CH_3) . COOC_2H_5.$$

Fast farbloses Oel, das bei 132° (39 mm) bezw. 125° (29 mm) siedet und einen eigenthümlichen starken Geruch besitzt. D_{15}^{15} 1.0531. Brechungsexponent bei 15° für Natriumlicht $n_D = 1.51326$ ($\alpha = 34°20'$). Specifische Brechung 0.285547. Molekulare Brechung 89.662.

0.1204 g Sbst.: 0.2304 g CO_2, 0.0975 g H_2O.

0.0933 g Sbst.: 0.1725 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{22}S_2O_2$. Ber. C 52.8, H 8.8, S 25.6.
Gef. » 52.2, » 9.0, » 25.7.

Verseift man den Ester durch Kochen mit der fünffachen Menge 10-procentiger Natronlauge und säuert die Flüssigkeit unter Kühlung vorsichtig an, so erhält man einen dicken, weissen Niederschlag von

α-Methyl-β-dithioäthylbuttersäure (Methylacetessigsäuremercaptol),

$$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH(CH_3) . COOH.$$

Beim Umkrystallisiren aus Essigsäure oder Wasser spaltet dieselbe ein Molekül Mercaptan ab und geht über in

α-Methyl-β-thioäthylisocrotonsäure (Thioäthylangelikasäure),

$$CH_3 . C(SC_2H_5) : C(CH_3) . COOH.$$

Schöne weisse Blättchen aus Wasser oder Essigsäure. Schmelzpunkt 99—101°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, besonders in der Wärme.

0.1383 g Sbst.: 0.2632 g CO_2, 0.0934 g H_2O.

0.1437 g Sbst.: 0.2233 g $BaSO_4$.

$C_7H_{12}SO_2$. Ber. C 52.5, H 7.5, S 20.0.
Gef. » 51.9, » 7.5, » 20.4.

Basicitätsbestimmung: 0.2320 g Säure verbrauchen 14.6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkali. Für das Molekulargewicht 160 berechnen sich 14.5 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Die Lösung des **Ammoniumsalzes** dissociirt beim Eindampfen und hinterlässt freie Säure. **Baryumsalz**, $(C_7H_{11}SO_2)_2Ba + 2H_2O$. Nur durch frei-

[1]) Autenrieth, Ann. d. Chem. 254, 234.

williges Verdunsten der wässrigen Lösung krystallinisch zu erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser.

0.2250 g Sbst.: 0.1082 g $BaSO_4$.

$(C_7H_{11}SO_2)_2Ba + 2H_2O$. Ber. Ba 27.9. Gef. Ba 28.3.

Aethylester. Fast farbloses Oel, das bei 192—194° (766 mm) unzersetzt siedet.

In ganz analoger Weise entsteht durch Condensation von Aethylacetessigester mit Aethylmercaptan

α-Aethyl-β-dithioäthylbuttersäureester (Aethylacetessigestermercaptol),

$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH(C_2H_5) . COOC_2H_5$.

Fast farbloses Oel von starkem Geruch, das im Vacuum unzersetzt siedet. Siedepunkt 152° (49 mm), 138° (39 mm). D_{13}^{16} 1.0077. Brechungsexponent für Natriumlicht bei 15° $n_D = 1.49394$ ($\alpha = 37°50'$). Specifische Brechung 0.288787. Molekulare Brechung 94.70.

0.0878 g Sbst.: 0.1551 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{24}S_2O_2$. Ber. S 24.2. Gef. S 24.3.

Dieser Ester verhält sich beim Verseifen etwas anders, als die beiden niedrigeren Homologen. Er ist äusserst schwer verseifbar, und man muss zur Verseifung grösserer Quantitäten das Kochen mit Natronlauge tagelang fortsetzen. Die entstehende und in Freiheit gesetzte Säure fällt nicht aus, sondern muss durch Ausschütteln mit Aether isolirt werden. Sie zeigt beim Umkrystallisiren keine Mercaptanabspaltung. Die Bildung einer Aethyldithioäthylbuttersäure als Zwischenproduct scheint daher hier nicht einzutreten, sondern es entsteht gleich

α-Aethyl-β-thioäthylisocrotonsäure, $CH_3 . C(SC_2H_5) : C(C_2H_5) . COOH$.

Dieselbe krystallisirt am besten aus verdünntem Methylalkohol in farblosen, feinen, langen Nadeln vom Schmp. 64—65°, die ziemlich leicht löslich in Wasser und sehr leicht löslich in organischen Solventien sind.

0.1577 g Sbst.: 0.3189 g CO_2, 0.1097 g H_2O.

0.1478 g Sbst.: 0.2041 g $BaSO_4$.

$C_8H_{14}SO_2$. Ber. C 55.2, H 8.0, S 18.0.

Gef. » 55.2, » 7.7, » 19.0.

Das Ammoniumsalz auch dieser Säure dissociirt beim Eindampfen der wässrigen Lösung, sodass die freie Säure zurückbleibt. Baryumsalz, $(C_8H_{13}SO_2)_2Ba + 2H_2O$, hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als Syrup, der allmählich glasig hart wird. Hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser. Bei der Wasserbestimmung bei 150° zeigte sich Zersetzung; dieselbe wurde daher unterbrochen und lieferte einen etwas zu niedrigen Werth.

0.3454 g Sbst.: 0.0207 g H_2O (bei 150°), 0.1550 g $BaSO_4$.

$(C_8H_{13}SO_2)_2Ba + 2H_2O$. Ber. H_2O 6.9, Ba 26.4.

Gef. » 6.0, » 26.4.

3. γ-Ketosäuren. Mischt man die Lösung von 6 g Lävulinsäure in 15 ccm 90-procentiger Essigsäure mit 7 g Aethylmercaptan und leitet Salzsäuregas ein, so erhält man

γ-Dithioäthylvaleriansäure (Lävulinsäuremercaptol),
$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$,

als farbloses Oel, das durch Ausschütteln mit Wasser von Salzsäure befreit wird. In gleicher Weise entsteht durch Condensation von Lävulinsäureester mit der gleichen Gewichtsmenge Mercaptan, ebenfalls als wenig gefärbtes Oel, der

γ-Dithioäthylvaleriansäureester (Lävulinsäureestermercaptol),
$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$.

In dieser Reihe lässt sich, wie schon in der Einleitung erwähnt ist, nicht nur der Mercaptolester, sondern auch die freie Mercaptolsäure zu dem entsprechenden Disulfon oxydiren. Die Oxydation, welche wie gewöhnlich durch Schütteln mit kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure vorgenommen wird, liefert demnach folgende beiden Verbindungen

γ-Diäthylsulfonvaleriansäure (Lävulinsäuredisulfon),
$CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

Die Säure wird durch 5—6-maliges Ausäthern der entfärbten Oxydationsflüssigkeit isolirt. Das Rohproduct enthält geringe Mengen einer indifferenten Verbindung vom Schmp. 90—91°, die nicht näher untersucht wurde, und wird zunächst von dieser durch Lösen in möglichst wenig Ammoniak, Filtriren und Wiederausfällen mit Salzsäure getrennt. Sie krystallisirt aus Alkohol in anisotropen, wahrscheinlich monoklinen Tafeln vom Schmp. 140° und ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Aether und heissem Alkohol.

0.1814 g Sbst.: 0.2528 g CO_2, 0.0970 g H_2O.
0.1685 g Sbst.: 0.2825 g $BaSO_4$.

$C_9H_{18}S_2O_6$. Ber. C 37.8, H 6.3, S 22.4.
Gef. » 38.0, » 5.9, » 23.0.

Auch das Ammoniumsalz dieser Säure dissociirt beim Eindampfen seiner Lösung, sodass die freie Säure zurückbleibt.

Das Baryumsalz, $(C_9H_{17}S_2O_6)_2Ba + 4H_2O$, hinterbleibt beim Eindampfen der wässrigen Lösung als Syrup, der allmählich erstarrt. Das gepulverte Salz sintert bei 150° zusammen.

0.3166 g Sbst.: 0.098 g $BaSO_4$.

$(C_9H_{17}S_2O_6)_2Ba + 4H_2O$. Ber. Ba 17.6. Gef. Ba 17.2.

Esterificirt man diese Säure mit Alkohol und Salzsäuregas oder oxydirt man das vorher beschriebene Lävulinsäureestermercaptol in gewohnter Weise mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man in beiden Fällen

γ-Diäthylsulfonvaleriansäureäthylester (Lävulinsäureesterdisulfon),
$CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$.

Derselbe ist nicht unzersetzt destillirbar, krystallisirt aber aus verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten, grossen Krystallen vom Schmp. 96—96.5°.

0.2277 g Sbst.: 0.3542 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{22}S_2O_6$. Ber. S 20.4. Gef. S 21.4.

Es blieb nun noch übrig, zu untersuchen, ob dieser Ester beim Verseifen wieder die zugehörige Säure liefert, oder ob, wie bei den Estern der β-Disulfoncarbonsäuren, Abspaltung von Aethylsulfinsäure und Bildung einer ungesättigten Säure stattfindet. Wie der Versuch zeigt, ist das erstere der Fall. Der Ester wird sehr leicht verseift. Kocht man ihn 5 Minuten lang mit der fünffachen Menge 10-procentiger Natronlauge, so erhält man eine klare Lösung, aus der Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag fällt. Dieser erweist sich nach Schmelzpunkt (140°) und Analyse als γ-Diäthylsulfonvaleriansäure.

0.1903 g Sbst.: 0.3235 g $BaSO_4$.

$C_9H_{18}S_2O_6$. Ber. S 22.4. Gef. S 22.6.

Die Bildung ungesättigter Säuren kann demnach anscheinend nur stattfinden, wenn eine dem sulfonirten Kohlenstoff benachbarte CH_2-Gruppe durch ein daran haftendes Carbonyl beeinflusst ist.

Von dem Lävulinsäuredisulfon wurden noch folgende Derivate dargestellt und auf ihre physiologische Wirksamkeit untersucht:

Lävulinsäuredisulfondiäthylamid,
$CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_2 . CH_2 . CO . N(C_2H_5)_2$.

15 g Lävulinsäuredisulfon, 2.5 g Phosphortrichlorid und 100 ccm Toluol werden 2—3 Stunden unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung von der phosphorigen Säure abgegossen und allmählich unter Kühlung mit einer Lösung von 7.7 g Diäthylamin in Toluol versetzt. Nach einiger Zeit wird Wasser zugesetzt und die Toluol-Lösung gut ausgewaschen, getrocknet und verdampft. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse, die aus heissem Wasser in schönen farblosen Tafeln vom Schmp. 101° krystallisirt.

Das Diäthylamid wirkt ähnlich wie Sulfonal, aber schwächer hypnotisch. Wegen relativ stärkerer Betäubung des Respirationsapparates erscheint jedoch seine Anwendung nicht ungefährlich.

Lävulinsäuredisulfon-p-phenetidid,
$CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_2 . CH_2 . CO . NH . C_6H_4 . OC_2H_5$.

10 g Lävulinsäuredisulfon, 1.7 g Phosphortrichlorid und 100 ccm Toluol werden einige Stunden wie oben erwärmt und die von der phosporigen Säure abgegossene Lösung allmählich unter Kühlung mit

23 g *p*-Phenetidin in Toluol versetzt. Der beim Abdampfen des Toluols mit Wasserdampf hinterbleibende Rückstand wird mit Salzsäure angesäuert und das Phenetidid abfiltrirt. Farblose Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 136°. Fast unlöslich in Wasser.

Das Phenetidid ist ohne merkbare Wirkungen, vermuthlich wegen allzu geringer Löslichkeit in Wasser und dadurch bedingter, zu geringer Resorbirbarkeit.

Lävulinsäuredisulfonpiperidid,

$$CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO.NC_5H_{10}.$$

15 g Lävulinsäuredisulfon, 2.5 g Phosphortrichlorid und 100 ccm Toluol werden 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digerirt und von der phosphorigen Säure abgegossen. Dann wird allmählich unter Kühlung 10 g Piperidin in Toluol-Lösung zugesetzt und die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Wasser ausgeschüttelt. Die Toluol-Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nädelchen vom Schmp. 171°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Das Piperidid ist, ebenso wie das Phenetidid, ohne merkbare physiologische Wirkung.

Auch das Natriumsalz des Lävulinsäuredisulfons ist nicht hypnotisch oder überhaupt hirn-narkotisch wirksam.

4. Ketondicarbonsäuren. Versucht man, aus freier Acetondicarbonsäure in gewohnter Weise das Mercaptol herzustellen, indem man 15 g Säure in 75 ccm 80-procentiger Essigsäure auflöst, 13 g Aethylmercaptan hinzufügt, mit Salzsäuregas condensirt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren über Nacht stehen lässt, so erhält man eine schön krystallisirende Substanz vom Schmp. 163°, deren Analyse aber überraschenderweise dieselbe nicht als das erwartete Mercaptol, $C_5H_{16}S_2O_4$, sondern als nach der Formel $C_7H_{10}SO_4$ zusammengesetzt erweist (0.1958 g Sbst.: 0.2466 g $BaSO_4$).

$C_9H_{16}S_2O_4$. Ber. S 25.4.
$C_7H_{10}SO_4$. » » 16.9. Gef. S 17.3.

Die vorliegende Verbindung erwies sich bei näherer Prüfung als vollkommen identisch mit der noch auf anderem Wege erhaltenen und weiter unten beschriebenen Thioäthylglutaconsäure. Das intermediär zweifellos entstandene Mercaptol hat also sogleich wieder ein Molekül Mercaptan abgespalten und so die ungesättigte Säure gebildet:

$$\begin{array}{lcl} CH_2.COOH & & CH.COOH \\ C(SC_2H_5)_2 & = & C(SC_2H_5) \quad + \quad C_2H_5.SH. \\ CH_2.COOH & & CH_2.COOH \end{array}$$

Bei Anwendung geeigneter Vorsichtsmaassregeln gelingt es jedoch auch, das normale Mercaptol der Acetondicarbonsäure zu erhalten. Man nimmt bei sonst gleichen Verhältnissen die Salzsäure-Conden-

sation sehr langsam und unter sorgfältiger Eiskühlung vor und giesst, um die Substanz schnell auszuscheiden und die Salzsäure unschädlich zu machen, die Flüssigkeiten sofort nach der Trennung in zwei Schichten in etwa einen Liter eiskalter, concentrirter Kochsalz-Lösung. Dann lässt man an möglichst kühler Stelle über Nacht stehen und filtrirt die nun krystallinisch gewordene Ausscheidung ab. Die Substanz erweist sich in der That als

β-Dithioäthylglutarsäure (*Acetondicarbonsäuremercaptol*),

$$COOH . CH_2 . C(SC_2H_5)_2 . CH_2 . COOH.$$

Sie zeichnet sich durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Aus verdünntem Alkohol erhält man grosse, wasserklare, prachtvoll ausgebildete, monokline Krystalle[1]), welche die Flächen 0 P, ∞ P, P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$, $-$P, + P und + m P n zeigen. Sie sind theils nach der c-Axe, theils nach der a-Axe langgestreckt und gleichen im letzteren Falle den Orthoklaskrystallen. Auf dem Pinakoïd Auslöschung von 23° gegen die Prismenkante. Auf der Prismenfläche Austritt einer Axe, sodass wohl a die spitze Bisectrix ist. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und hat den Schmp. 140—141°.

0.1514 g Sbst.: 0.2821 g $BaSO_4$.

$C_9H_{16}S_2O_4$. Ber. S 25.4. Gef. S 25.6.

β-Dithioäthylglutarsäureester (*Acetondicarbonsäureestermercaptol*),

$$C_2H_5OOC . CH_2 . C(SC_2H_5)_2 . CH_2 . COOC_2H_5,$$

entsteht ganz glatt, wenn man 20 g Acetondicarbonsäureester mit 13 g Aethylmercaptan condensirt. Es bildet ein wenig gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch und siedet bei 192° (30 mm) unzersetzt. D_{13}^{17} 1.1012. Der Brechungsexponent ist bei 15° für Natriumlicht n_D = 1.50510. (α = 35°50'), die specifische Brechung 0.269381, die molekulare Brechung 100.21.

0.1195 g Sbst.: 0.1824 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{24}S_2O_4$. Ber. S 20.8. Gef. S 21.0.

Es war nach den vorstehend mitgetheilten Resultaten voraus zu sehen, dass dieser Ester, als β-Dithioäthylcarbonsäureester, bei der Verseifung nicht wieder die zugehörige Säure, sondern unter Mercaptanabspaltung eine ungesättigte Säure liefern würde, und diese Voraussetzung bestätigte sich vollkommen. Zur Gewinnung dieser Säure muss die sonst angewandte Verseifungsmethode etwas modificirt werden, da sonst die Ausbeuten ausserordentlich schlecht werden. Man kocht den Ester mit der etwa dreifachen Menge 20-procentiger Natronlauge,

[1]) Hrn. Prof. Dr. Deecke, der die Liebenswürdigkeit hatte, die krystallographische Untersuchung auszuführen, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

bis alles Oel verschwunden ist, säuert an und sättigt nun die Flüssigkeit mit Kochsalz. Hierbei wird ein Theil der Säure abgeschieden; der Rest wird durch Ausäthern isolirt. Dieselbe ist

β-Thioäthylglutaconsäure,

$$COOH . CH_2 . C(SC_2H_5) : CH . COOH.$$

Sie krystallisirt aus Methylalkohol oder Aethylalkohol in gut ausgebildeten, wahrscheinlich monoklinen Säulen mit schiefer Auslöschung (30°), wird bei 150° gelb und schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 155—163° unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. Die Säure ist vollkommen identisch mit der oben erwähnten, welche durch directe Condensation von Acetondicarbonsäure mit Mercaptan ohne Kühlung entsteht.

0.1857 g Sbst.: 0.2944 g CO_2, 0.0971 g H_2O.
0.1742 g Sbst.: 0.2173 g $BaSO_4$.
0.1934 g Sbst.: 0.2431 g $BaSO_4$.

$C_7H_{10}SO_4$. Ber. C 44.2, H 5.3, S 16.8.
Gef. » 43.2, » 5.8, » 17.1, 17.3.

Basicitäts-Bestimmung: 0.269 g Säure verbrauchten 27.5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkali. Für das Molekulargewicht 190 einer zweibasischen Säure berechnen sich 28.3 ccm.

Das Ammoniumsalz hinterlässt beim Eindampfen seiner Lösung ein gelbes Harz, das nur theilweise in Wasser löslich ist; es dissociirt also theilweise. Seine Lösung giebt weisse, bezw. hellblaue, flockige Niederschläge mit Bleiacetat, Silbernitrat und Kupfersulfat.

Kupfersalz, $C_7H_8SO_4Cu$. Ziemlich leicht löslich in Wasser.
0.1674 g Sbst.: 0.0505 g Cu_2S.
Ber. Cu 25.5. Gef. Cu 24.1.

Silbersalz, $C_7H_8SO_4Ag_2$. Unlöslich in Wasser.
0.4725 g Sbst.: 0.2543 g Ag.
Ber. Ag 53.4. Gef. Ag 53.8.

Baryumsalz, $C_7H_8SO_4Ba + H_2O$. Nicht ganz leicht löslich in Wasser.
0.5193 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3517 g $BaSO_4$.
Ber. Ba 39.9. Gef. Ba 35.8.

Die nun folgenden Versuche über das Verhalten dieser Derivate einer β-Ketodicarbonsäure bei der Oxydation zeigen wiederum völlige Analogie mit dem der β-Ketomonocarbonsäurederivate. β-Dithioäthylglutarsäureester lässt sich in gewohnter Weise glatt zu dem zugehörigen Disulfon, dem

β-Diäthylsulfonglutarsäureester (Acetondicarbonsäureesterdisulfon),

$$C_2H_5OOC . CH_2 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_2 . COOC_2H_5,$$

oxydiren. Derselbe scheidet sich aus der entfärbten Oxydationsflüssigkeit theilweise flockig aus, theilweise muss er derselben durch Aus-

äthern entzogen werden. Er krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in weissen, feinen Nadeln vom Schmp. 104°, die wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol sind.

0.2205 g Sbst.: 0.3385 g CO_2, 0.1372 g H_2O.

0.2018 g Sbst.: 0.2533 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{24}S_2O_3$. Ber. C 41.9, H 6.5, S 17.2.
Gef. » 41.9, » 6.9, » 17.3.

Der Ester wird leicht verseift. Es genügt 5 Minuten langes Kochen mit der 10-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge. Aus der angesäuerten Flüssigkeit erhält man durch oft wiederholtes Ausäthern reichliche Mengen einer Säure. Dieselbe ist aber nicht Diäthylsulfonglutarsäure, sondern es hat Abspaltung von Aethylsulfinsäure stattgefunden und die vorliegende Verbindung ist

β-Aethylsulfonglutaconsäure,

$COOH . CH_2 . C(SO_2C_2H_5) : CH . COOH$.

Sie lässt sich nur schwierig umkrystallisiren. Man erhält sie in äusserst feinen Nädelchen, wenn man ihre Lösung in sehr wenig Alkohol mit der 10-fachen Menge Benzol versetzt und die klar filtrirte Flüssigkeit theilweise verdunsten lässt. Der Schmelzpunkt der Säure ist 175—177°. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0.2112 g Sbst.: 0.2322 g $BaSO_4$.

$C_7H_{10}SO_6$. Ber. S 14.5. Gef. S 15.1.

Da sich, wie oben ausgeführt ist, die freie Dithioäthylglutarsäure unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln isoliren lässt, war noch die Möglichkeit vorhanden, durch directe Oxydation dieser Säure zur Diäthylsulfonglutarsäure zu gelangen, obwohl von vornherein anzunehmen war, dass ihre grosse Neigung zur Bildung der entsprechenden ungesättigten Säure auch hier hinderlich sein würde. Es wurde daher versucht, die Oxydation möglichst gelinde vorzunehmen und zu diesem Zwecke feingepulverte Dithioäthylglutarsäure unter sorgfältiger Eiskühlung mit Permanganatlösung und etwas verdünnter Schwefelsäure unter häufigem Durchschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Die mit schwefliger Säure entfärbte Flüssigkeit ergab aber nur Aethylsulfonglutaconsäure, welche mit der oben beschriebenen nach Schmelzpunkt (175—177°) und Analyse identisch war.

0.2249 g Sbst.: 0.2382 g $BaSO_4$.

$C_7H_{10}SO_6$. Ber. S 14.5. Gef. S 14.6.

Dass intermediär Diäthylsulfonglutarsäure entsteht, dass diese aber sofort Aethylsulfinsäure abspaltet, ist deshalb wahrscheinlich, weil die ungesättigte Thioäthylglutaconsäure durch Permanganat vollständig zerstört wird, also als Zwischenproduct nicht vorhanden gewesen sein kann.

Kurz zusammengefasst, sind die Resultate der vorliegenden Arbeit folgende: Die Ester aller Ketocarbonsäuren liefern glatt die entsprechenden Mercaptole und Disulfone. Bei der Verseifung liefern nur die γ-Disulfoncarbonsäureester die freien Disulfoncarbonsäuren, die α-Disulfoncarbonsäureester unter Abspaltung von Kohlensäure indifferente Producte, die β-Disulfoncarbonsäureester, und zwar sowohl einbasischer wie zweibasischer Säuren, unter Abspaltung von Aethylsulfinsäure ungesättigte Säuren. Die Versuche, die Disulfoncarbonsäuren durch directe Oxydation der freien Dithioäthylcarbonsäuren darzustellen, ergaben bei den α-Derivaten ebenfalls Kohlensäureabspaltung; bei den einbasischen β-Dithioäthylcarbonsäuren waren sie nicht ausführbar, weil die Ketosäuren nicht existenzfähig sind, und bei den zweibasischen Säuren dieser Reihe entstehen wiederum die ungesättigten Monosulfoncarbonsäuren. Dagegen lassen sich die γ-Disulfone auch auf diesem Wege darstellen. Die β-Dithioäthylcarbonsäureester einbasischer und zweibasischer Säuren zeigen bei der Verseifung ein den Disulfoncarbonsäureestern analoges Verhalten, indem sie nicht Dithioäthylcarbonsäuren, sondern unter Mercaptanabspaltung ungesättigte Monothioäthylcarbonsäuren liefern. Dagegen lassen sich die α- und γ-Dithioäthylcarbonsäuren ganz glatt, die β-Dithioäthylcarbonsäuren unter bestimmten Bedingungen, durch directe Condensation der Ketosäuren mit Mercaptanen darstellen, ein Versuch, der natürlich bei den β-Ketocarbonsäuren nicht angestellt werden kann.

Bei einigen der vorstehenden Versuche unterstützte mich Hr. Dr. Felix Gradenwitz, dem ich dafür auch an dieser Stelle bestens danke.

Greifswald, September 1899.

430. M. Busch: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Thiocarbanilid.

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

(Eingegangen am 23. October.)

In dem kürzlich erschienenen Heft 13 dieser Berichte kündigt R. Stollé[1]) in seiner interessanten Mittheilung über das Oxim des Diphenylharnstoffs an, dass er die Einwirkung von Hydrazinen auf Thioharnstoffe zu studiren beabsichtige. Da ich schon seit einiger Zeit in Gemeinschaft mit P. Bauer eine ähnliche Untersuchung aufgenommen habe, so sehe ich mich veranlasst, behufs ungestörter Fortführung der Arbeit eine kurze Mittheilung über unsere Versuche zu geben.

[1]) Diese Berichte 32, 2238.

Hydrazinhydrat wirkt je nach den Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise auf Thiocarbanilid ein, wir erhielten als Reactionsproducte, neben Schwefel und Schwefelwasserstoff, in wechselnden Mengenverhältnissen Anilin, Monophenylthiosemicarbazid. $C_6H_5 . NH. CS.NH.NH_2$, eine in farblosen Säulen krystallisirende, schwefelhaltige Säure vom Schmp. 205°, ferner eine schwefelfreie Base vom Schmp. 105° und einen ebenfalls schwefelfreien, bei 232° schmelzenden, indifferenten Körper; ausserdem konnten noch zwei andere Verbindungen — aber nur in minimalen Mengen — isolirt werden.

Wir haben unser Augenmerk zunächst auf die bei 105° schmelzende Base gerichtet, die fast ausschliesslich entsteht, wenn man Thiocarbanilid mit überschüssigem Hydrazinhydrat bei Gegenwart von alkoholischem Kali 4—5 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt. Aus dem stark nach Carbylamin riechenden Rohrinhalt scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols in kurzer Zeit ein weisses, krystallinisches Product ab, der Rest wird durch Zusatz von Wasser gefällt. Die Substanz wird von den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin, leicht aufgenommen; zur Reinigung behandelt man sie mit Aether, filtrirt von geringen ungelösten Bestandtheilen ab und fügt Gasolin bis zur beginnenden Trübung hinzu. Bei langsamem Verdunsten des Aethers krystallisirt dann der neue Körper in zu Büscheln vereinigten, wasserhellen, derben Nädelchen aus; dieselben schmelzen bei 105° und färben sich, namentlich in fein vertheiltem Zustande, an der Luft bald bräunlich. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt der Geruch nach Anilin auf; diese Zersetzung spielt sich schnell bei ca. 180° ab; ausser Anilin entsteht dabei sehr wenig Stickstoff und in relativ geringer Menge der oben erwähnte, bei 232° schmelzende Körper.

Das Ergebniss der Elementaranalye stimmt gut auf die Formel $C_{19}H_{21}N_5$:

Ber. H 6.58, C 71.47, N 21.94.
Gef. » 6.54, 6.60, » 71.24, 71.10, » 22.0, 22.03.

Die neue Verbindung kennzeichnet sich als eine ziemlich kräftige Base, sie löst sich spielend leicht in verdünnter Essigsäure. Von Salzen konnten bisher nur das Oxalat und Pikrat rein gewonnen werden. Das Chlorhydrat wurde aus salzsaurer alkoholischer Lösung durch Aether zunächst in krystallinischer Form zur Abscheidung gebracht, nach kurzer Zeit hatten sich jedoch die ursprünglich vorhandenen Nadeln in ein gallertartiges Gerinnsel umgewandelt; das Salz scheint sich demnach leicht zu zersetzen.

Das Oxalat wird ohne Schwierigkeit erhalten, wenn man die ätherische Lösung der Base mit einer ebensolchen von Oxalsäure versetzt. Farblose, säulenförmige Krystalle, die bei 160° schmelzen.

Schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die annähernd der Formel $C_{19}H_{21}N_5 . C_2H_2O_4$ entsprachen.

Ber. N 17.11. Gef. N 16.59.

Das Pikrat krystallisirt in kleinen, gelben Prismen aus, wenn eine concentrirte, alkoholische Lösung der Base mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt wird. Schmp. 135°. Schwer löslich in Wasser, leichter in warmem Alkohol.

$C_{19}H_{21}N_5 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 20.43. Gef. N 20.33.

Die Base vereinigt sich lebhaft mit Aldehyden unter Wasseraustritt, was auf das Vorhandensein einer primären Aminogruppe hindeutet. Da das Condensationsproduct mit Benzaldehyd wegen seines geringen Krystallisationsvermögens nicht gut zu beschaffen war, haben wir zunächst die *m*-Nitrobenzyliden-Verbindung analysirt. Dieselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, canariengelbe Kryställchen, die unscharf bei 130° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Gasolin.

$C_{19}H_{19}N_5 : CH . C_6H_4 . NO_2$. Ber. N 18.58. Gef. N 18.70.

Unter dem Einfluss von salpetriger Säure wird die Base zerstört unter Abspaltung von Anilin, das an seinem Diazoniumsalz erkannt wurde; derselbe Zerfall des Moleküls machte sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid bemerkbar, indem Benzanilid als Reactionsproduct entstand.

Durch die Unbeständigkeit der in Frage stehenden Verbindung wird ihre Untersuchung einigermaassen erschwert. Auf Grund der bisherigen Versuche lässt sich zwar eine feste Ansicht über die Constitution noch nicht fassen; es wäre nach den mitgetheilten Daten aber wohl möglich, dass ein Trianilidomethylhydrazin, $(C_6H_5 . NH)_3C . NH . NH_2$, vorliegt.

Die Synthese eines derartigen Tetraaminomethan-Abkömmlings wäre vielleicht in der Weise zu erklären, dass das Thiocarbanilid unter dem Einfluss des Alkalis theils in Carbodiphenylimid übergeführt wird, theils unter Bildung von Anilin zerfällt; Carbodiphenylimid könnte dann durch Addition von je 1 Mol. Hydrazin und Anilin in das fragliche Product übergehen.

Weitere Versuche sollen u. A. zeigen, ob und wie weit sich Synthesen in der angedeuteten Richtung hin ausführen lassen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass Di-*p*-chlorthiocarbanilid unter den oben angeführten Bedingungen ein analoges Product nicht lieferte, wir erhielten vielmehr, neben etwas Di-*p*-chlorcarbanilid, $CO(NH.C_6H_4Cl)_2$, eine bei 135° schmelzende Base, die ihrer Zusammensetzung und ihrem

Verhalten nach ein Aminodi-*p*-chlorphenylguanidin, $NH_2 . N : C : (NH . C_6H_4Cl)_2$, sein dürfte.

$C_{13}H_{12}N_4Cl_2$. Ber. H 4.05, C 52.88, N 18.98, Cl 24.07.
Gef. » 4.21, » 52.58, » 19.00, » 24.46.

Wir gedenken demnächst im Zusammenhange ausführlicher darüber zu berichten.

---

431. Martin Krüger: Ueber den Abbau des Caffeïns im Organismus des Hundes.

[Aus der Kgl. medicinischen Klinik der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Ausscheidung der Purinkörper[1]) aus dem menschlichen Organismus ist für die physiologische und pathologische Chemie von hohem Interesse. Hofft man doch, durch Bestimmung ihrer Menge einen Maassstab für den Zerfall gewisser thierischer Elemente, der weissen Blutkörperchen, zu gewinnen. Diese Zellen enthalten in ihren Nucleïnstoffen die vier Purinbasen: Guanin, Xanthin, Adenin und Hypoxanthin, welche beim Zerfall ihrer Muttersubstanzen zum Theil unverändert in den Harn übergehen, zum Theil zu Harnsäure oxydirt den Organismus verlassen. Nun sind aber im menschlichen Urin eine Anzahl von Purinbasen gefunden worden, welche nicht Bestandtheile der Nucleïnstoffe sind: es sind das die drei methylirten Xanthine, 1.7-Dimethylxanthin (Paraxanthin), 7-Methylxanthin (Heteroxanthin) und 1-Methylxanthin, ferner ein methylirtes Guanin, 7-Methylguanin (Epiguanin).

Die bis vor wenigen Jahren in völliges Dunkel gehüllte Herkunft der letztgenannten vier Basen ist durch die unabhängig von einander ausgeführten Untersuchungen von Albanese[2]), von Bondzyński und Gottlieb[3]) aufgeklärt worden. Letztere haben nach Verfütterung von Theobromin bei Hunden, Kaninchen und Menschen, sowie nach Verfütterung von Caffeïn ein Monomethylxanthin erhalten, welches später als Heteroxanthin[4]) erkannt wurde. Denselben Körper vermuthete

---

[1]) Als Muttersubstanz der zu dieser Gruppe gehörenden Körper, für welche in den letzten Jahren in der physiologischen Chemie der von Kossel und Krüger vorgeschlagene Name »Alloxurkörper« gebräuchlich war, ist von E. Fischer das »Purin« erkannt und synthetisch dargestellt und demnach der ganzen Gruppe der Name »Purinkörper« beigelegt worden. Zur Einführung einer einheitlichen Nomenclatur empfiehlt es sich daher, diesen Namen auch in die physiologische Chemie aufzunehmen.

[2]) Arch. f. exper. Path. und Pharmak. 35, 449. [3]) ibidem 36, 45.

[4]) ibidem 37, 385.

Albanese, beim Hunde aus Caffeïn und Theobromin erhalten zu haben. Diese ersten Angaben der genannten Autoren erwiesen sich als nicht ganz richtig. Das Monomethylxanthin, welches aus Caffeïn beim Hunde entsteht, hat Albanese[1]) inzwischen als 3-Methylxanthin erkannt; ich bin unabhängig von Albanese zu demselben Resultate gelangt. Nach Krüger und Schmidt[2]) entstehen aus Theobromin die beiden Monomethylxanthine, 3- und 7-Methylxanthin; beim Kaninchen findet sich der Hauptmenge nach 7-Methylxanthin, beim Hunde überwiegt 3-Methylxanthin.

Jedenfalls haben die Untersuchungen von Albanese, Bondzyński und Gottlieb zuerst die wichtige Thatsache festgestellt, dass bei allen, bisher zum Versuche benutzten Thieren eine Entmethylirung von Caffeïn und Theobromin stattfindet. Dasselbe Schicksal erleidet 1.7-Dimethylxanthin, welches nach Krüger und Schmidt theilweise in 1-Methylxanthin übergeht. Auf Grund constitutioneller Aehnlichkeit zwischen Caffeïn und Theobromin hat E. Fischer die Vermuthung ausgesprochen, dass Caffeïn in derselben Weise 1.7-Dimethylxanthin (Paraxanthin) liefern kann, wie Theobromin das 7-Methylxanthin, nämlich unter Abspaltung der in 3-Stellung befindlichen Methylgruppe. Der experimentelle Beweis hierfür fehlt noch.

Albanese will nach Caffeïnverabreichung beim Menschen ein Dimethylxanthin[3]) erhalten haben. 2 g Caffeïn lieferten ihm bei einem Versuche, welchen er an sich selbst anstellte, 0.2 g einer »weissen, pulverartigen, sehr schweren Substanz, welche aus heissem Wasser nicht in den für das Monomethylxanthin charakteristischen Nadeln, sondern in mikroskopisch kleinen, krystallinischen Fragmenten« sich ausschied. Der Stickstoffgehalt betrug 31.00 pCt. (berechnet für ein Dimethylxanthin 31.11 pCt.). Der Beschreibung nach konnte die Substanz Theobromin gewesen sein; nach Art der Isolirung aber — Fällung mit Kupferacetat — ist dieser Körper ausgeschlossen, da, wie Albanese selbst angiebt[4]), Theobromin durch Kupferacetat nicht niedergeschlagen wird. Die beiden anderen Dimethylxanthine ferner, 1.3-Dimethylxanthin (Theophyllin) und 1.7-Dimethylxanthin (Paraxanthin), krystallisiren in makroskopischen, sehr schönen Säulen und Nadeln (letzteres auch in Tafeln). Mithin hat Albanese ein Gemisch oder einen unreinen Körper in Händen gehabt, der zufällig den Stickstoffgehalt eines Dimethylxanthins zeigte.

Ich habe zur Auffindung der Zwischenproducte beim Abbau des Caffeïns bis zu einem Monomethylxanthin den Versuch mit Caffeïn wiederholt, und zwar gleichfalls bei Hunden, einmal, weil diese Thiere starke Gaben des Körpers vertragen und daher innerhalb kurzer Zeit

[1]) Diese Berichte 32, 2280. [2]) Diese Berichte 32, 2677.
[3]) Arch. f. exper. Path. u. Pharmak. 35, 461. [4]) Ibidem S. 465.

grosse Mengen verfüttert werden können, dann auch, um die Identität des von Albanese erhaltenen Monomethylxanthins mit 3-Methylxanthin nachzuweisen.

Einem grossen Hunde wurden bei ausschliesslicher Fleischnahrung in der Zeit vom 7.—11. Juli 6 g Caffeïn eingegeben. Der bis zum 12. Juli Morgens gelassene Harn wurde in der im experimentellen Theil beschriebenen Weise verarbeitet. Die schliesslich erhaltene Lösung der freien Basen wurde nach dem Einengen auf etwa 40 cm siedend heiss mit einer heissen Lösung von 2 g Aetzbaryt in Wasser versetzt. Das sich sofort ausscheidende, schwer lösliche Baryumsalz wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt und mit Barytwasser gewaschen. Durch Umsetzen mit Ammoniumcarbonat und Eindampfen der alkalischen Lösung wurde die freie Base in glänzenden Prismen in einer Menge von 0.215 g erhalten. Die aus Wasser plus wenig Salzsäure umkrystallisirte Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.0688 g, nach Kjeldahl behandelt, verbrauchten 16.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_5H_6N_4O_2$. Ber. N 33.73. Gef. N 33.58.

Da der Körper kein schwerlösliches Natriumsalz, mit Barytwasser in der Wärme aber sofort glänzende, sechsseitige Blättchen eines Baryumsalzes ausschied, so lag 3-Methylxanthin vor. Neben dieser Substanz wurde noch ein Gemisch von 0.297 g anderer Basen gefunden.

Ein in grösserem Maassstabe mit 50.5 g Caffeïn ausgeführter Versuch ergab ein ganz überraschendes Resultat. Es gelang, neben unverändertem Caffeïn und dem erwähnten 3-Methylxanthin, alle drei Dimethylxanthine: Theobromin, Paraxanthin und, Theophyllin, mit Sicherheit nachzuweisen. Die Menge dieser Körper betrug auf 100 g verfüttertes Caffeïn umgerechnet: 6.6 g Caffeïn, 1.9 g Theobromin und 4.61 g 3-Methylxanthin. Da beim Paraxanthin und Theophyllin zunächst das Vorhandensein derselben constatirt und eine geeignete Trennungsmethode gesucht werden musste, so stehen bei diesen Verbindungen die ermittelten Werthe hinter den thatsächlich ausgeschiedenen Quantitäten zurück. Doch das hat sich mit Sicherheit ergeben: die Ausscheidung des Paraxanthins erreicht höchstens die des Theobromins, Theophyllin dagegen, von welchen bei meinem Versuche 7.4 g (auf 100 g Caffeïn umgerechnet) gefunden wurden, spielt unter den Dimethylxanthinen die Hauptrolle.

Durch diese Ergebnisse ist für den Organismus des Hundes der Abbau des Caffeïns klargelegt. Das Molekül desselben wird von allen 3 Methylgruppen aus in Angriff genommen; doch ist wie beim Theobromin (3.7-Dimethylxanthin) die 7-Methylgruppe am wenigsten widerstandsfähig, und es entsteht durchaus analog: aus Caffeïn Theo-

phyllin, wie aus Theobromin 3-Methylxanthin entstanden war. Nur als Nebenproducte treten die beiden anderen Dimethylxanthine, Paraxanthin und Theobromin, auf; bei ersterem ist die 3-Methylgruppe, bei letzterem die 1-Methylgruppe des Caffeïns verschwunden.

Die geringe Menge des ausgeschiedenen Theobromins erklärt nach den Untersuchungen von M. Krüger und P. Schmidt vollauf, weshalb Heteroxanthin (7-Methylxanthin) nicht unter den Stoffwechselproducten des Caffeïns gefunden wurde, da es zweifellos nur in minimaler Menge entstehen wird, und lässt die Vermuthung zu, dass die Hauptmenge des 3-Methylxanthins aus einem anderen Dimethylxanthin als Theobromin, nämlich dem 1.3-Dimethylxanthin (Theophyllin), stammen wird, sodass der Abbau des Caffeïns der Hauptrichtung nach über Theophyllin zum 3-Methylxanthin verläuft.

Ob 1-Methylxanthin, welches vom Theophyllin und Paraxanthin sich ableiten würde, unter den Stoffwechselproducten das Caffeïn vorkommt, ist noch nicht sicher festgestellt.

Bemerkenswerth erscheint noch die Thatsache, dass Theophyllin und Theobromin, die bisher nur in Pflanzenextracten gefunden sind, auch Producte des thierischen Organismus sein können. Sollte vielleicht auch in der Pflanze ein ähnlicher Abbau des Caffeïns zu den beiden Dimethylxanthinen oder umgekehrt ein Aufbau der letzteren zum Caffeïn, wodurch das gleichzeitige Auftreten der drei Verbindungen erklärt würde, stattfinden?

Experimenteller Theil.

50.5 g Caffeïn wurden in der Zeit vom 15. Juli bis 4. August an zwei grosse Hunde verfüttert. Drei Viertel des täglich aufgefangenen Harnes wurden mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit ausgefällt, der Rest für die Phosphorwolframsäurefällung gesammelt und mit Thymol versetzt.

A. Phosphorsäurefällung.

Da Caffeïn und Theobromin weder durch ammoniakalische Silberlösung noch durch Kupferoxydulsalze gefällt werden, so wurde, zur Isolirung dieser Basen, der Harn mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure behandelt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Derselbe wurde in der Kälte mit Barytwasser zersetzt, darauf Kohlensäure eingeleitet und jetzt erst die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt und heiss filtrirt. Das auf ein geringes Volum eingeengte Filtrat gab auf Zusatz von Schwefelsäure eine reichliche Ausscheidung von Kynurensäure, welche durch Lösen in Soda und nochmalige Fällung mit Säuren in einer Menge von 2.66 g rein erhalten wurde. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, selbst un-

ter Zusatz von Kaliumsulfat und Kupfersulfat ausgeführt, ergab zu niedrige Werthe; es wurden bei Anwendung von 0.2065 g Substanz statt 6.76 pCt. Stickstoff nur 5.90 pCt. Stickstoff erhalten.

0.2028 g Substanz, mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat zerstört, verbrauchten 9.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.83.

Bei dem Versuche, aus dem Filtrate der Kynurensäure Caffeïn und Theobromin von den anderen Purinkörpern durch ammoniakalische Silberlösung zu trennen, zeigte sich, dass dem isolirten Theobromin noch erhebliche Reste als Silber- und Kupferoxydul-Verbindungen fällbarer Basen anhafteten. Dagegen gelang die Trennung leicht mit Hülfe von Kupfersulfat und Natriumbisulfit; auch hier zeigte sich die Ueberlegenheit des Kupferreagens über die Silberfällung. Das Filtrat vom Kupferniederschlage wurde durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und nach dem Eindampfen auf ein geringes Volum mit Chloroform vollständig erschöpft. Der Rückstand der chloroformischen Lösung, in Wasser gelöst, gab auf Zusatz von Silbernitrat eine Fällung, welche durch Ammoniak zunächst vermehrt, durch einen kleinen Ueberschuss desselben aber sofort gelöst wurde. Nach dem Wegkochen des Ammoniaks wurde das Theobrominsilber von der erkalteten Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat, welches mit Salzsäure angesäuert war, wiederum mit Chloroform extrahirt. Der Rückstand des chloroformischen Auszuges bestand aus 0.8325 g Caffeïn. Für die Analyse wurde der Körper aus Wasser umkrystallisirt.

0.1136 g Sbst.: 0.0095 g H_2O bei 110°; 21.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$. Ber. H_2O 8.49, N 26.42.

Gef. » 8.36, » 26.50.

Aus dem Theobrominsilber wurden 0.24 g Theobromin erhalten. Der aus Wasser umkrystallisirte Körper gab weder mit Kupfersulfat und Bisulfit, noch mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag. Beim Verjagen des Ammoniaks schied sich aber eine krystallinische Silberverbindung aus.

0.0750 g Sbst.: 16.63 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_7H_8N_4O_2$. Ber. N 31.11. Gef. N 31.04.

Mit der Gesammtmenge des Harnes haben sich demnach 3.33 g Caffeïn und 0.96 g Theobromin ausgeschieden oder für 100 g verfüttertes Caffeïn berechnet 6.6 g Caffeïn und 1.9 g Theobromin. Rost[1]) hat bei seinen, mit kleinen Mengen Caffeïn am Hunde angestellten Versuchen 1.1—8.1 pCt. Caffeïn wiedergefunden.

B. Kupferfällung.

Die gesammelten Kupferniederschläge wurden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, dann die Harnsäure in essigsaurer Lösung durch

[1]) Arch. f. exper. Path. und Pharmak. 36, 62.

Braunstein oxydirt, das gelöste Mangan durch Ammoniumcarbonat und Ammoniak beseitigt und schliesslich die Purinbasen nochmals durch Kupfersulfat plus Bisulfit abgeschieden. Die Lösung der aus dem Kupferniederschlage erhaltenen freien Basen wurde nach dem Eindampfen siedend heiss mit Baryt im Ueberschuss versetzt, kurze Zeit aufgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Aus dem Baryumsalze wurde dann, wie bei dem Vorversuche beschrieben, 3-Methylxanthin in einer Menge von 1.745 g erhalten.

0.1162 g Sbst.: 28.05 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. N 33.73. Gef. N 33.80.

Das Filtrat von 3-Methylxanthin-Baryum wurde nach Beseitigung des Baryts durch Ammoniumcarbonat zur Trockne verdampft und der Rückstand in der 15-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge gelöst. Nach 24-stündigem Stehen hatten sich die Natriumsalze des Paraxanthins und Theophyllins ausgeschieden. Auch die letztere Verbindung giebt bei Anwendung einer Natronlauge von genannter Concentration ein ziemlich schwerlösliches Natriumsalz, wie folgender Versuch zeigt: 0.1 g Theophyllin wurden in 5 ccm 10-procentiger Lauge gelöst und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen. In einem gemessenen Theile (2.5 ccm) des Filtrates, welches mit Hülfe eines Asbestfilters vom Niederschlage getrennt war, wurde der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. Da 1 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure verbraucht war, ist die Löslichkeit des Theophyllins (wasserfrei) in 10-procentiger Natronlauge 1 : 555.

Die Trennung des Paraxanthins vom Theophyllin geschah durch Umkrystallisiren ihrer Silbernitratdoppelsalze aus Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.1, wobei die schwerer lösliche Verbindung des Paraxanthins zuerst in feinen, langen Nadeln auskrystallisirte. Dieselbe wurde in Wasser vertheilt, die Mischung mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht, dann das Silber durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure ausgeschieden und das Filtrat mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit behandelt. Es wurden 0.4 g einer Base erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in langen, glänzenden Nadeln erhalten wurde.

0.094 g Sbst.: 20.85 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_7H_8N_4O_2$. Ber. N 31.11. Gef. N 31.06.

0.1 g der Substanz, in 10 ccm 3.3-procentiger Natronlauge gelöst, schieden beim Abkühlen sofort makroskopische, glänzende Blättchen des Natriumsalzes vom Paraxanthin aus. Nimmt man die Darstellung des Natriumsalzes unter dem Mikroskope vor, wie es G. Salomon[1]) angegeben hat, so kann man auch bei Anwendung ganz minimaler Mengen Substanz an den Formen der vor den Augen entstehenden

[1]) Virch. Arch. 125, 554.

Krystalle der Natriumsalze und der zurückgebildeten freien Basen mit Sicherheit erkennen, ob Heteroxanthin, Paraxanthin oder Theophyllin vorliegt.

Aus der Mutterlauge vom Paraxanthin-Silbernitrat wurde das Theophyllin in der beim Paraxanthin beschriebenen Weise isolirt. Aus Wasser umkrystallisirt, erschien der Körper in langen glänzenden Säulen (2.26 g).

0.1498 g Sbst.: 0.0133 g H_2O bei 130°; 30.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_7H_8N_4O_2 + H_2O$. Ber. H_2O 9.09, N 28.28
Gef. » 8.88, » 28.31.

Durch ihren Krystallwassergehalt ist die Substanz sofort als Theophyllin gekennzeichnet. Das Natriumsalz dieser Base ist schon makroskopisch von den entsprechenden Verbindungen des Heteroxanthins und Paraxanthins zu unterscheiden, da es als glanzloses, weisses Krystallmehl erscheint.

In der Mutterlauge von den 2.26 g Theophyllin befanden sich noch 0.57 g Substanz, welche gleichfalls als Theophyllin erkannt wurde, sodass die Menge desselben im Ganzen 2.83 g betrug.

Rechnet man die für 3-Methylxanthin, Paraxanthin und Theophyllin gefundenen Zahlen auf das Gesammt-Harnvolumen und auf 100 g verfüttertes Caffeïn um, so ergeben sich:

4.6 g 3-Methylxanthin; 1.05 g Paraxanthin; 7.4 g Theophyllin (wasserhaltig). Die Mengen der beiden letzten Körper sind, wie schon erwähnt, etwas zu niedrig.

---

432. L. Staudenmaier: Untersuchungen über den Graphit.

(Eingegangen am 2. October.)

1. Ueber Graphitsäure (aus Ceylongraphit). Zur Darstellung derselben wurde bisher der Graphit etwa 4-mal mit der gleichen Oxydationsmischung behandelt und nach jeder Oxydation das Product ausgewaschen, getrocknet und wieder zerrieben. Nach meinem kürzlich mitgetheilten Verfahren[1]) lässt sich ziemlich grossschuppiger Graphit ohne weitere Zerkleinerung in einer Operation in das grüne Product und dieses selbst wieder durch blosses Erwärmen mit Uebermangansäure in Graphitsäure überführen. Dabei stellt sich heraus, dass der Graphit bei diesem Uebergange seine äussere Form in keiner Weise ändert. Man kann also in dieser Beziehung die durchsichtige Graphitsäure mit Vortheil zum Studium des Graphits selber benützen. Hr. Dr. Weinschenk in München hat die nach meinem Verfahren

[1]) Diese Berichte 31, 1481 und 32, 1394 ff.

dargestellten Producte schon vor längerer Zeit[1]) krystallographisch untersucht und gefunden, dass sich die einzelnen Blättchen der grünen Zwischenstufen und der Graphitsäure selber optisch einheitlich und vollständig gleich verhalten. Nach Allem unterliegt es offenbar keinem Zweifel, dass die vermeintlichen Krystalle der Graphitsäure nichts anderes sind als optisch einheitliche Pseudomorphosen nach den Spaltungsblättchen des Graphits, welche durch das früher nothwendige wiederholte Zerreiben vor den verschiedenen Oxydationen erhalten wurden. Auch die Graphitsäure aus Ceylongraphit krystallisirt nicht als solche, wie man allgemein annahm, ebensowenig wie diejenige aus irgend einem anderen Materiale. In der That kann man sie als vollkommen amorphen, gelben Schlamm erhalten, wenn man das nach Erhitzen mit Ammoniak aufgequollene und missfarbig gewordene Product mit Uebermangansäure erwärmt. Derselbe lässt sich durchaus nicht mehr zum Krystallisiren bringen.

Wichtig zur Beurtheilung der Beziehungen zwischen Graphit und Graphitsäure ist ausser den eben erwähnten Pseudomorphosen die grosse Schnelligkeit, mit welcher Graphitsäure dargestellt werden kann. Bei dem früher beschriebenen[2]) Vorlesungsversuche sind einzelne Theilchen in kaum 10 Minuten fertig oxydirt. Besonders leicht angreifbar ist Graphit von der Kleinitz im Grossvenedigergebiete, den mir Hr. Dr. Weinschenk zur Verfügung stellte. Die feinsten Partikelchen desselben lassen sich unter gewissen Bedingungen schon in einer Minute in Graphitsäure überführen. Während man nach dem bisherigen langwierigen Verfahren die Graphitsäurebildung als einen sehr complicirten Process auffassen musste, verläuft die Oxydation somit offenbar sehr glatt und direct auf die Graphitsäure zu.

Was die chemischen Eigenschaften der Graphitsäure anbelangt, so ist sie nach Brodie[3]) saurer Natur und bildet zwei Reihen von Salzen. Auch Gottschalk[4]) beschreibt Salze. Dieselben sind braun oder schwarz, von wenig einladendem, schlammartigem Aussehen. Sie zersetzen sich schon beim Auswaschen mit Wasser. Zur Feststellung der Basicität der Graphitsäure wurden von Berthelot und Petit[5]) Titrationsversuche mit Barytwasser ausgeführt. Dagegen ist einzuwenden: Wenn die Graphitsäure glatt Salze bilden würde, dann müsste man sie aus denselben durch Zusatz einer stärkeren Säure unverändert zurückerhalten. Das ist aber thatsächlich nicht der Fall. Giebt man zu der schön gelben Substanz zunächst Alkalien, so wird

[1]) Groth's Zeitschrift für Krystallographie 28, 296.
[2]) Diese Berichte 32, 1395.
[3]) Journal für prakt. Chemie 95, 321.
[4]) Ann. d. Chem. 114, 6. [5]) Ann. Chim. Phys. [6] 20.

sie sofort missfarbig braun, beim Erwärmen schwarz. Darauffolgendes Uebersättigen mit einer Säure macht das braune Product zwar etwas heller, aber das schwarze ändert seine Farbe nicht mehr. Erst vermittels Uebermangansäure oder concentrirter Chlorsäure, also durch energische Oxydation, werden beide wieder gelb. Bei der Behandlung der Graphitsäure mit Alkalien geht somit eine tiefer greifende Umwandlung vor sich, die an dem jedenfalls nicht einheitlichen Schlamme nicht weiter controllirt werden kann. Alle bisher aufgestellten Formeln der sogenannten Salze sind daher werthlos.

Wegen der sonstigen, höchst unangenehmen Eigenschaften der Graphitsäure bemühte ich mich, zu einem derselben nahestehenden, für eine Untersuchung geeigneteren Producte zu gelangen. In dieser Richtung sind übrigens bereits Versuche angestellt. Erhitzt man Graphitsäure, so erfolgt plötzlich explosionsartiges Aufzischen unter Erglühen. Es hinterbleibt ein schwarzer, amorpher Rückstand, die sogenannte Pyrographitsäure (Pyrographitoxyd), während Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser entweichen. Dieses Product wurde von Brodie sowie auch von Berthelot eingehend untersucht und auf Grund von Analysen eine Formel für dasselbe aufgestellt. Wenn man nun aber bedenkt, dass die Graphitsäure eine ausserordentlich complicirte organische Verbindung ist und dass ihre Zersetzung unter Erglühen erfolgt, dann kann man sich nicht vorstellen, wie ein einheitliches Product dabei entstehen sollte. Formeln sind somit auch hier wieder zu verwerfen. Berthelot führte ferner Reductionsversuche aus. Erhitzt man Graphitsäure mit der vielfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°, so erhält man eine braune, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die sogenannte Hydrographitsäure, mit der anscheinend nichts weiter anzufangen ist.

Ich wandte Zinnchlorür an. Beim Erwärmen mit demselben bildet sich sofort ein schwarzes Product. Dieses wurde bis jetzt nicht näher untersucht. Brodie sowie Gottschalk bemerken darüber, es sei nicht rein darzustellen. In der That gewinnt man wegen der Unlöslichkeit der Graphitsäure und dieses Reductionsproductes keine Sicherheit, ob nicht im Innern eines Blättchens nach der Reduction noch unveränderte Graphitsäure vorhanden ist, um so weniger, als beim Erhitzen etwas Verstäubung stattfindet. Auf folgende Weise gelangt man aber zum Ziele. Graphitsäure wird anhaltend auf dem Wasserbade mit einem Ueberschusse von salzsaurem Zinnchlorür erwärmt, das erhaltene Reductionsproduct ausgewaschen, getrocknet und erhitzt, sodass sich etwa noch vorhandene Graphitsäure unter Verstäubung und Hinterlassung von Pyrographitsäure zersetzt. Eine Oxydation des Ganzen nach Art des Graphits führt das Reductionsproduct wieder in Graphitsäure über, während die in der

Oxydationsmischung leicht lösliche Pyrographitsäure verschwindet Eine abermalige Reduction mit Zinnchlorür muss jetzt offenbar ein von Graphitsäure freies Material liefern, sodass störende Nebenreactionen ausgeschlossen sind.

Das Reductionsproduct besitzt, wenn man bedenkt, dass es aus der etwa 42 pCt. Sauerstoff enthaltenden Graphitsäure in einfachster Weise entstanden ist, sehr merkwürdige Eigenschaften. Da die Graphitsäureblättchen, welche selber Pseudomorphosen nach dem Graphit sind, bei der Reduction abermals keine Aenderung ihrer äusseren Form erleiden, so sieht es wegen seiner schwarzen Farbe und seines metallischen Glanzes (namentlich beim Reiben) vollkommen graphitähnlich aus. Auch seine übrigen Eigenschaften sind buchstäblich dieselben wie beim Graphit: Es ist in jeder Flüssigkeit durchaus unlöslich, nicht schmelzbar, sehr schwer verbrennlich trotz seiner feinen Vertheilung. Nur Chlorsäure vermag es wieder in Graphitsäure überzuführen, selbst wenn beim Trocknen nach der zweiten Reduction nur Wasserbadtemperatur angewandt wurde. Dabei durchläuft es langsam dieselben Farbenwandlungen wie der Graphit. Das grüne Product kann durch freie Uebermangansäure sofort wieder in gelbe Graphitsäure übergeführt werden. Behandelt man das Reductionsproduct unmittelbar mit freier Uebermangansäure, so wird es — wie äusserst fein vertheilter Graphit — schnell wegoxydirt unter ausschliesslicher Bildung von Kohlensäure.

Dieses Reductionsproduct gestattet nun natürlich eine viel energischere Anwendung chemischer Agentien als die Graphitsäure. Das kurze Resultat meiner langwierigen Bemühungen mit demselben ist aber, dass es wegen seiner ausserordentlichen Stabilität kein geeignetes Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen ist.

2. Ueber Pyro- und Pseudo-Graphitsäuren. Bei Erwägung der bisherigen Ergebnisse über die Graphitsäure und die zu ihr in unmittelbarer Beziehung stehenden Producte musste es allmählich wünschenswerth erscheinen, Versuche zur Verkleinerung des Moleküls anzustellen, um zu einfacheren Verbindungen zu gelangen. Die gewöhnlichen Mittel können hier wohl kaum Anwendung finden. Selbst feinster Schlamm der Graphitsäure widersteht z. B. sogar mehrmaligem Erwärmen mit überschüssiger freier Uebermangansäure. Bei sonstigen Versuchen sich bildende kleine Mengen von Spaltungsproducten werden wegen ihrer Löslichkeit und geringeren Widerstandsfähigkeit bald weiter oxydirt, sodass zwischen Graphitsäure und Mellithsäure kein Zwischenglied bekannt ist.

Ich habe nur ein Oxydationsmittel gefunden, das auf Graphitsäure rasch einwirkt. Erhitzt man eine Probe im Reagensrohr mit einer Mischung von 3 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volum Salpetersäure, so erhält man nach einigen Minuten eine gelbe Lösung.

Nach Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure und Verdünnung mit wenig Wasser scheidet sich beim Erwärmen mit salzsaurem Zinnchlorür ein schwarzes Reductionsproduct aus. Eine genauere Betrachtung des Vorganges ergiebt, dass auch in diesem Falle die Graphitsäure nicht unmittelbar selber oxydirt wird. Sie färbt sich zunächst schwarz und erst das schwarze Product wird weiter oxydirt und gelöst. Ich suchte daher, um die Ausbeute zu erhöhen, den Process in die beiden Phasen zu zerlegen, indem ich die Graphitsäure zuerst mit concentrirter Schwefelsäure erhitzte und dann das erhaltene Zersetzungsproduct der Oxydation unterwarf. Es stellte sich später heraus, dass ganz concentrirte Schwefelsäure nicht günstig ist, weil sie unnöthig energisch wirkt. Man verfährt daher folgendermaassen:

50 g Graphitsäure werden in einem geräumigen Kolben mit einer Mischung von 250 ccm roher concentrirter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser langsam auf gegen 180° erhitzt. Bei ungefähr 160° findet reichliche Kohlensäureentwickelung statt, welche später allmählich aufhört. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegeben, ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Um sich zu vergewissern, ob die Graphitsäure vollständig zersetzt ist, braucht man nur eine Probe zum Glühen zu erhitzen. Das fertige Product ändert sich dabei äusserlich nicht, während bei unvollständiger Zersetzung noch schwaches Aufzischen oder wenigstens Aufschwellen stattfindet.

Nachträglich möchte ich bemerken, dass sich bei der Darstellung der Graphitsäure nach meinem Verfahren unter gewissen Bedingungen leicht ziemlich viel überchlorsaures Kalium bildet, welches durch isomorph beigemischtes übermangansaures Kalium zum Theil roth gefärbt ist. Da dasselbe hier störend wirkt, muss die Graphitsäure davon frei sein. Auf chemischem Wege gelingt die Trennung kaum, dagegen sehr leicht durch Schlämmen mit Wasser.

Die vorher erwähnte Schwefelsäure (eine weitere Verdünnung derselben geht nicht an, weil sonst ihr Siedepunkt zu niedrig liegt) nimmt keinen wesentlichen Antheil an der Zersetzung der Graphitsäure, dieselbe wird durch die Temperaturerhöhung bewirkt. Man kann daher das erhaltene Product »Pyrographitsäure« nennen. Sie ist jedoch mit der bisher in der Literatur aufgeführten Pyrographitsäure durchaus nicht identisch, wie sich später ergeben wird.

Meine Pyrographitsäure besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist schwarz, besitzt metallischen Graphitglanz, sieht, da im Wesentlichen auch jetzt noch die Pseudomorphosen nach dem Ausgangsmateriale erhalten sind, ganz wie Ceylongraphit aus, ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, schwer verbrennlich, jedoch durch Oxydationsmittel ziemlich leicht angreifbar.

Verhalten gegen Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht: Kocht man Pyrographitsäure am Rückflusskühler 4—8 Stun-

den lang mit Salpetersäure, so hat die letztere eine rothe Farbe angenommen. Ein Theil der Pyrographitsäure ist scheinbar unverändert geblieben, löst sich jedoch nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser sehr leicht in Ammoniak oder Kalilauge mit schwarzer Farbe. Darauffolgende Uebersättigung mit einer Säure bewirkt einen schwarzen, flockigen Niederschlag. Salze, auch solche der Alkalien, veranlassen eine Fällung von ähnlichem Aussehen. Kocht man den ungelöst gebliebenen Theil abermals einige Stunden mit Salpetersäure, so verschwindet er vollständig und die Salpetersäure ist wieder roth gefärbt. Er ist somit Zwischenproduct zwischen der Pyrographitsäure und den in der Salpetersäure gelösten rothen Producten. Wird die salpetersaure Lösung zur Trockene verdampft, so hinterbleibt eine braunrothe Masse, die sich bei näherer Prüfung natürlich als ein Gemisch verschiedener Substanzen erweist. Dieselben sind in Wasser alle leicht löslich. Behandelt man sie im trocknen Zustande wiederholt mit Aether, so hinterlässt dieser nach dem Verdampfen einen rothgefärbten Rückstand. Der in Aether unlösliche Theil giebt an Alkohol lösliche Producte ab, die beim Verdunsten desselben dunkelbraunrothe Massen bilden, während der sowohl in Aether als auch Alkohol unlösliche Theil fast schwarzes Aussehen besitzt. Der ätherische und namentlich der alkoholische Auszug enthält ausserdem ein farbloses, krystallisirbares Product, jedenfalls Mellithsäure. Man sieht, dass die Pyrographitsäure beim Kochen mit Salpetersäure eine Reihe immer heller gefärbter Zwischenstufen durchläuft.

Verhalten der Pyrographitsäure gegen Chlorsäure: Nach Gottschalk löst sich die durch Verpuffung gelber Graphitsäure erhaltene Pyrographitsäure in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kalium, also in der Mischung, welche Graphit in Graphitsäure überführt, nach Art der gewöhnlichen Kohlen sehr leicht auf. Meine Pyrographitsäure zeigt aber gegen Chlorsäure ein ganz überraschendes Verhalten. Die schwarzen Blättchen derselben werden nach einiger Zeit mit grüner Farbe durchsichtig, sodass man glauben möchte, das Uebergangsproduct des Graphits zur Graphitsäure vor sich zu haben. Vielfach sieht man aufgeblätterte Gebilde, wie man sie durch Erhitzen des Graphits nach der Behandlung mit starken Oxydationsmitteln erhält. Namentlich bei Zutritt von Sonnenlicht geht die grüne Farbe allmählich in gelblich-grün über, etwas oberhalb am Gefässe befindliche grüne Partikelchen werden sogar rein gelb, allein es gelingt nicht, das ganze Product mit gelber Farbe zu erhalten. Die Blättchen verschwinden allmählich vollständig und man erhält eine gelbe Lösung.

Meine Pyrographitsäure verhält sich somit bei der Behandlung mit Chlorsäure bezüglich der Farbenwandlungen täuschend wie der Graphit beim Uebergange in Graphitsäure, auch die Pseudomorphosen

nach demselben bleiben noch im Wesentlichen erhalten. Ich will daher ihre Graphitsäure-ähnlichen grünen und gelben Oxydationsproducte unter dem Namen »Pseudographitsäuren« zusammenfassen.

Da der Graphit beim Uebergange in Graphitsäure eine Reihe von Zwischenstufen durchläuft, bis schliesslich etwa 42 pCt Sauerstoff aufgenommen werden, so kann man ganz analog wie die Graphitsäure selbst auch die Zwischenstufen mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen. Auch in diesen Fällen wird Kohlensäure abgespalten, aber natürlich in entsprechend geringerem Grade, und man erhält eine Reihe von Pyrographitsäuren. Die dem Graphit näher stehenden können ebensowenig wie der Graphit selber durch die weiter unten angegebene verdünntere Chlorsäure oxydirt werden. Diesen Pyrographitsäuren entsprechen offenbar zum Theil wenigstens Pseudographitsäuren von mittlerer Beschaffenheit.

Eigenschaften der Pseudographitsäuren aus fertiger Graphitsäure. Die Producte sind, wie vorher erwähnt, viel leichter löslich, als die Graphitsäure. Die letztere ist bekanntlich lichtempfindlich und überhaupt ziemlich veränderlich. Diese unangenehmen Eigenschaften zeigen die grünen Pseudographitsäuren in ungleich höherem Grade. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man sofort eine verfärbte, schleimige Masse. Selbst bei Anwendung von verdünnter oder concentrirter Salpetersäure, welche bei der Graphitsäure vorzügliche Dienste leistet, wird die Sache nicht wesentlich besser, sodass ich von dem Versuche, das grüne Zwischenproduct behufs weiterer Untersuchung in grösseren Mengen zu isoliren, abstand. Die Pseudographitsäuren sind viel weniger widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel. Zusatz kleiner Mengen freier Uebermangansäure zum grünen Producte bewirkt zwar gelbliche Färbung, bei Anwendung eines Ueberschusses tritt aber vollständige Zerstörung ein. Auch stark concentrirte Chlorsäure oxydirt bald weiter, wobei die entstehenden Verbindungen, bis an die Mellithsäure heran, stets gelbe Farbe besitzen. Das ausgewaschene und getrocknete grüne Product zischt beim Erhitzen nicht im Geringsten auf, wie es für die Graphitsäure und ihre Zwischenglieder so charakteristisch ist. Vorläufig will ich noch bemerken, dass man bei Anwendung von rauchender Salpetersäure statt der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure nach dem Eindampfen die gelben Pseudographitsäuren isoliren kann.

Fügt man zur Lösung der Pseudographitsäuren Zinnchlorür, so wird die Flüssigkeit rasch dunkel und beim Erwärmen scheidet sich ein schwarzes Reductionsproduct aus. Zur Gewinnung desselben wendet man bei der Oxydation der Pyrographitsäure eine Mischung von Schwefelsäure und Wasser an und zwar bei einer Temperatur von etwa 20° auf je 1 g Pyrographitsäure 40 ccm reine concentrirte Schwefelsäure und 20 ccm Wasser, rührt in dieselbe die Pyrographit-

säure und dann allmählich in grösseren Zwischenräumen das chlorsaure Kalium (15 g) ein. Zu beachten ist aber auch hier, was ich bereits bei der Darstellung der Graphitsäure erwähnte, dass geringe Temperaturunterschiede einen ganz ausserordentlichen Einfluss auf die Wirkung der Chlorsäure haben. Ist die letztere zum grössten Theile zersetzt, so wird die Mischung auf dem Wasserbade schliesslich unter Zusatz von Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs erwärmt. Nach dem Erkalten filtrirt man das ausgeschiedene schwefelsaure Kalium ab, versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser, fügt eine reichliche Menge salzsauren Zinnchlorürs hinzu und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade. Der erhaltene schwarze Niederschlag wird zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Man sieht, dass dieses Reductionsproduct zur Pseudographitsäure in derselben Beziehung steht, wie das Reductionsproduct der Graphitsäure zur letzteren. Ueber seine Eigenschaften und seine weitere Untersuchung werde ich später berichten.

Theoretisches.

Es könnte zunächst die Frage aufgeworfen werden, ob die Graphitsäure überhaupt ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Ermittelung der chemischen Constitution des Graphits ist. Die im Verhalten gegen organische Verbindungen sehr wenig studirte Chlorsäure könnte Complicationen bewirken und zu einem Producte führen, das in seiner Constitution wesentlich vom Graphit abweicht. Darauf ist zu bemerken, dass die Eingangs erwähnten optisch einheitlichen Pseudomorphosen der Graphitsäure nach dem Graphit mit voller Sicherheit die nahen Beziehungen zwischen beiden bewiesen. Da nun nicht zu bezweifeln ist, dass der Graphit eine sehr hohe Molekulargrösse besitzt, so folgt daraus weiter, dass auch die Graphitsäure eine complicirte, von den bisher untersuchten Gebieten der organischen Chemie sehr weit entlegene Verbindung ist. Meine Versuche über dieselbe haben in der That gezeigt, dass vorläufig wenig Aussicht besteht, unmittelbar mit ihr selber Erfolge zu erzielen. Insbesondere ist in dieser Beziehung das durch blosses Erwärmen mit Zinnchlorür sich bildende, ausserordentlich stabile und graphitähnliche Reductionsproduct, sowie die anscheinend vollständige Unlöslichkeit aller ihr nahe stehenden Producte und die grosse Widerstandsfähigkeit der Graphitsäure gegen freie Uebermangansäure beweisend.

Wegen der sonstigen fatalen Eigenschaften der Graphitsäure führen bei den sich daher aufdrängenden Spaltungsversuchen die gewöhnlichen Methoden kaum zum Ziele. Einen Ausweg konnte ich bis jetzt nur in der Benutzung des Umstandes finden, dass die Graphitsäure — entsprechend ihrer Entstehung und ihrem Verhalten — einen

mit Sauerstoff stark überladenen Kohlenstoffcomplex darstellt, der bei Steigerung der Temperatur Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure abspaltet. Ich nahm, um eine explosionsartige Zersetzung zu verhindern, das Erhitzen unter verdünnter Schwefelsäure vor. Man könnte nun wohl Einwendungen gegen die Benutzung derselben machen, allein ich glaube, dass das durchaus graphitähnliche Verhalten meiner Pyrographitsäuren dieselben zur Genüge widerlegt. Bemerken muss ich jedoch, dass die Graphitsäure z. B. auch beim Ueberhitzen mit Wasser Zersetzung erleidet, ja dass man auch eine solche ohne Explosion bewirken kann, wenn man trockne Graphitsäure sehr langsam von 100 auf 200° erhitzt. Da jedoch das Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure am bequemsten auszuführen ist, habe ich in dem Bestreben, alle in Frage kommenden Producte möglichst leicht zugänglich zu machen, dieselbe bevorzugt, muss mir jedoch weitere Versuche in der angedeuteten Richtung vorbehalten.

Was den Namen Pyrographitsäure anbelangt, so findet sich derselbe bereits in der Literatur für das durch Ueberhitzen der Graphitsäure auf 250° durch momentane Verpuffung erhaltene schwarze Zersetzungsproduct. Da dasselbe nach den betr. Autoren jedoch keine Beziehungen zu Graphit und Graphitsäure mehr erkennen lässt, sondern sich wie gewöhnliche Kohle verhält, so dürfte eine besondere Benennung dieses Productes mit diesem leicht Täuschung erregenden Namen überhaupt überflüssig sein.

Meine Pyrographitsäuren sind sehr viel leichter angreifbar und ihre Derivate sehr viel leichter löslich; ich glaube daher, nach dem erwähnten Verfahren eine wirkliche Verkleinerung des Graphitsäuremoleküls erreicht zu haben. Jedenfalls beweisen aber diese Producte mit Sicherheit, dass Graphit und Graphitsäure durchaus nicht so isolirt dastehen, wie man bisher allgemein annahm. Es giebt eine Reihe kohliger Substanzen, die sich physikalisch und chemisch dem Graphit ähnlich verhalten, ebenso eine Reihe grüner und gelber, graphitsäureähnlicher Producte. Die charakteristischen Merkmale der Graphitsäure, welche sie als ganz eigenartige Verbindung erscheinen lassen, verlieren sich in den Pseudographitsäuren allmählich.

Es liegen zahlreiche Analysen der Graphitsäure vor, und jeder der verschiedenen Forscher, welche sich mit ihr beschäftigten, hat eine andere Formel für sie aufgestellt. Ich glaube, dass es eine bestimmte Formel für dieselbe überhaupt nicht giebt, denn sie ist offenbar keine einheitliche Substanz. Wegen ihrer amorphen Beschaffenheit bietet sie von vornherein absolut keine Garantie für Einheitlichkeit, ebensowenig wie die amorphen Oxydationsproducte der Kohlen, für die man im Ernste doch auch keine Formeln aufstellen wird. Man hat, wie ich besonders hervorheben muss, durch das schöne Aussehen

getäuscht, die Bedeutung der Graphitsäure überschätzt, sie ist um nichts besser, als die Huminsubstanzen aus Kohlen. Nach dem bisherigen Oxydationsverfahren wurde der Graphit etwa viermal mit der gleichen Mischung behandelt, bis man gelbe Graphitsäure erhielt. Schon nach der ersten Oxydation und noch mehr nach jeder folgenden lässt sich, wie Hübener zeigte und Luzi bestätigte, in der Lösung Mellithsäure nachweisen. Es erfolgt also fortwährend langsam Mellithsäurebildung, da natürlich die Graphitsäure nicht absolut widerstandsfähig gegen Chlorsäure ist. Hübener wies ferner nach, dass bei sehr lange andauernder Behandlung mit Chlorsäure schliesslich die ganze Graphitsäure in Mellithsäure übergeht. Mit Rücksicht auf die complicirte Zusammensetzung der Graphitsäure und den oben geführten Nachweis, dass es eine Anzahl ihr täuschend ähnlicher Producte von grösserer und geringerer Widerstandsfähigkeit und Löslichkeit giebt, kann man unmöglich annehmen, dass ihr Uebergang in Mellithsäure plötzlich erfolge, sondern es wird vielmehr eine Reihe gelber Zwischenstufen durchlaufen werden, welche, weil ebenfalls noch Pseudomorphosen nach dem Graphit bildend und zunächst noch schwer löslich, nicht von derselben unterschieden werden können. Ihr Gemisch ist das, was man »Graphitsäure« nennt, während die leichter löslichen Beimengungen eine Gelbfärbung des Lösungsmittels bedingen. Das Vorhandensein letzterer erklärt die Literaturangaben, dass die Graphitsäure in Wasser, Alkohol, Aether usw. mit gelber Farbe, sowie, dass auch die sogenannten Salze etwas löslich seien, denn die nach meinem Verfahren dargestellte Graphitsäure ist nicht löslich. Durch die Behandlung mit freier Uebermangansäure sind — das ergiebt sich wieder aus dem Vergleich mit den Pseudographitsäuren — die chemisch weniger widerstandsfähigen Producte, die zugleich die leichter löslichen sind, entfernt worden, und es erklärt sich jetzt auch, warum zwischen Graphitsäure und Mellithsäure kein Zwischenglied nachgewiesen werden konnte, weil man eben die wirklichen Zwischenglieder für gelöste Graphitsäure hielt! Allerdings sind das nach dem weiter oben Erwähnten jedenfalls nur geringe Mengen, sodass ihre Isolirung praktisch keine Bedeutung erlangen kann.

Da es sich auf diesem Gebiete vor Allem um die Gewinnung allgemeiner Gesichtspunkte handelt, so möchte ich gleich concrete Vorstellungen einführen. Die Graphitsäure, wie auch der Graphit und die Kohlen, gehen nicht blos bei der Behandlung mit Chlorsäure, sondern auch durch verschiedene andere, genügend energisch wirkende Oxydationsmittel schliesslich in Mellithsäure über. Letztere ist somit Endproduct aller Oxydationen dieser Gebilde. Mit Rücksicht auf die Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin kann man sich, umgekehrt analog ausgehend von der Mellithsäure, 2 benachbarte Carboxylgruppen zum Kohlenstoffringe ergänzen. Bezüglich des

Kohlenstoffcomplexes wird man sich daher die Graphitsäure als zur Condensationsreihe Benzol-Naphtalin gehörig denken müssen. Ausser Kohlenstoff enthält dieselbe nur noch Wasserstoff und Sauerstoff. Wegen der schliesslichen Entstehung der Mellithsäure darf man wohl das Vorhandensein von Carboxylgruppen annehmen. Allein für wichtiger halte ich ihre bisher nicht weiter berücksichtigten Haupteigenschaften: ihre Reducirbarkeit (selbst schweflige Säure wirkt langsam ein), ihre gelbe Farbe, ihre Lichtempfindlichkeit und überhaupt leichte Veränderlichkeit. Sie erweist sich auf Grund derselben offenbar als ein Chinon. (Salzsaures Hydroxylamin wirkt ebenfalls reducirend.) Damit stimmt überein, dass (verdünnte) Chlorsäure in der That auch Chinon-bildend wirkt. So liefert sie nach Carius, Krafft, Kekulé und Strecker aus Benzol (und wie mir meine später mitzutheilenden Versuche zeigten z. B. auch aus *p*-Phenolsulfosäure) eine ziemliche Menge eines Dichlorchinons, sowie auch andere gechlorte Chinone und Hydrochinone. Wenn nun die Graphitsäure in Folge weiterer Oxydation allmählich in Mellithsäure übergeht, so wird unter Aufspaltung von Kohlenstoffringen die Zahl der Carboxylgruppen relativ zu-, die Zahl der chinonartigen Bindungen abnehmen; die Zwischenglieder sind daher alle, weil ebenfalls Chinone, gelb gefärbt. Von diesen Gesichtspunkten aus erscheint die Aufgabe der Graphituntersuchung wesentlich anders, als bisher angenommen wurde. Man wird nicht mit den obersten Gliedern der langen aromatischen Condensationsreihe, mit der Graphitsäure beginnen, sondern mit den einfachsten, möglichst nahe an der Mellithsäure liegenden Spaltungsproducten derselben.

Bauschanalysen des Reductionsproductes der Graphitsäure, sowie der Pyro- und Pseudo-Graphitsäuren und anderweitiger Producte, sollen später folgen. Ich bitte mir die Bearbeitung des Gebietes noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Freising bei München. Chem. Laborat. d. Kgl. Lyceums.

433. L. Spiegel: Zur Kenntniss des Dinitrophenylpyridinchlorids.

(Eingegangen am 27. October.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2571) hat E. Vongerichten eine kurze Mittheilung über diesen, sehr leicht bei der Einwirkung von gewöhnlichem Dinitrochlorbenzol auf Pyridin entstehenden Körper gemacht. Auch ich habe mich seit einiger Zeit mit dem Studium desselben beschäftigt, und Hr. Dr. Vongerichten hat mir auf eine bezügliche Anfrage mit grösster Liebenswürdigkeit die weitere Bear-

beitung des Gegenstandes überlassen. Inzwischen wurde ich aber auf eine im Laufe dieses Jahres erschienene Arbeit von Gustav Gail[1]) aufmerksam gemacht, welche das Thema bereits recht ausführlich behandelt und die weitere Bearbeitung dem Marburger Laboratorium reservirt. Ich begnüge mich daher vorläufig mit folgenden kleinen Ergänzungen:

Nach Vongerichten giebt das Chlorid mit Goldchlorid einen gelben, unlöslichen Niederschlag, Gail erwähnt nichts darüber. Ich fand den Niederschlag in heissem Wasser zwar äusserst schwer löslich, aber doch so weit, dass ein Umkrystallisiren bei der fast vollkommenen Unlöslichkeit in kaltem Wasser möglich ist. Das Salz wurde auf diese Weise in schönen, goldglänzenden Schuppen gewonnen, welche bei 169—170° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen oberhalb 210° zersetzen. Die Identität des krystallisirten Salzes (a) und des bei wiederholtem Auskochen mit Wasser zurückgebliebenen (b) wurde ausser durch den Schmelzpunkt auch durch die Analyse erwiesen.

a) 0.1295 g Sbst.: 0.0423 g Au.

b) 0.2783 g Sbst.: 0.0930 g Au.

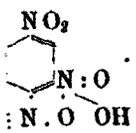
$C_{11}H_8N_3O_4Cl.AuCl_3$. Ber. Au 33.56 Gef. Au a) 32.67, b) 33.42.

Der rothe, krystallinische Körper, der bei Behandlung des Chlorids mit Alkalien entsteht, hat nach Gail die Zusammensetzung der entsprechenden Ammoniumbase, während Vongerichten ihn als Anhydrid derselben betrachtet. Meine Analysenzahlen sprechen für ersteres. Es gaben

0.1012 g Sbst.: 14.9 ccm N (30°, 760.5 mm).
0.1800 g Sbst.: 25.8 ccm N (27.5°, 759 mm).
0.1904 g Sbst.: 0.3500 g CO_2, 0.0700 g H_2O.
0.1814 g Sbst.: 0.3329 g CO_2, 0.0622 g H_2O.

$(C_{11}H_8N_3O_4)_2O$.	Ber.	C 51.97,	H 3.15,	N 16.53.
$C_{11}H_9N_3O_5$.	»	» 50.19,	» 3.42,	» 15.97.
	Gef.	» 50.13, 50.05,	» 4.08, 3.81,	» 15.98, 15.74.

Gail giebt diesem Körper, um die Abweichung seiner Eigenschaften von denen der zu erwartenden Ammoniumbase und andererseits die durch Salzsäure erfolgende Rückverwandlung in das ursprüngliche Salz zu erklären, die Constitutionsformel,

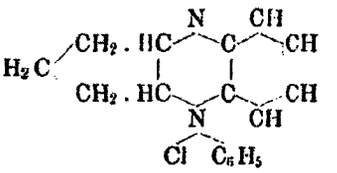


$C_5H_5:N.O\,OH$

[1]) Ueber die Einwirkung von Pyridin auf Dinitrochlorbenzol. Inaugural-Dissertation, Marburg 1899.

Ich nehme Umwandlung der Dinitrobase in ein Nitrosophenolderivat an, bei dem die Abschwächung des basischen Charakters verständlich erscheint. Der Uebergang des rothen Körpers in das Chlorid durch Salzsäure kann hiergegen nicht angeführt werden, denn er erfolgt nur sehr schwer und nicht vollständig. Einen directen Beweis für meine Ansicht konnte ich aber bisher ebenso wenig erbringen, wie Gail für die seinige.

Da jedenfalls das Verhalten des Dinitrophenylpyridinchlorids nicht unzweideutig der Natur eines Ammoniumchlorids entspricht, so hatte ich die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass nicht eine einfache Addition vorliege, sondern eine Bindung des Dinitrophenyls an Kohlenstoff des Pyridinkerns unter Austritt von Salzsäure, welche dann ihrerseits zur Salzbildung benutzt würde. Die Resultate der Oxydation mussten darüber Aufschluss geben. Es wurde mit Kaliumpermanganat in neutraler wie in saurer Lösung und mit Chromsäure gearbeitet. Als einzig fassbares Product resultirte in allen Fällen Dinitranilin. Dass dieses überhaupt leicht aus dem Dinitrophenylpyridinchlorid abgespalten wird, zeigt die von Gail eingehend studirte Einwirkung auf Anilin. Für das hierbei ausserdem entstehende salzsaure Salz, $C_{17}H_{17}N_3Cl$, welches in schönen, hochrothen Nadeln krystallisirt, nimmt dieser die Formel eines Azoniumsalzes, etwa



an. Für dieselbe lässt sich vielleicht auch die Thatsache anführen, dass der Körper ein sehr leicht ziehender basischer Farbstoff ist. Die darin enthaltene Base ist aber äusserst schwach, sie wird bereits durch die Faser in Freiheit gesetzt. Während tannirte Baumwolle sich feurig orangeroth färbt, der Farbe des Salzes entsprechend, wird ungebeizte Baumwolle und Wolle rein gelb gefärbt.

Bei diesen Versuchen bin ich durch Hrn. Dr. Max Naphtali besonders analytisch unterstützt worden.

Berlin, Privatlaboratorium.

484. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Einfluss der Lösungsmittel auf die Constitution der Acetessigesters und ähnlicher Substanzen.

[Vorläufige Mitth. aus dem chemischen Laborat. der Universität Würzburg.]
(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei Gelegenheit früherer Untersuchungen über die »Isomerie der Formylphenylessigester« war ein starker Einfluss der Lösungsmittel auf die Constitution des gelösten Esters beobachtet worden[1]). So enthält z. B. eine Benzollösung, gleichgültig welche Form aufgelöst wurde, nach kurzer Zeit fast ausschliesslich die α-(Enol-)Form, die chemisch durch die Eisenchloridreaction ausgezeichnet ist. In jenen Lösungsmitteln dagegen, welche eine grössere »dissociirende Kraft« besitzen, tritt unter sonst gleichen Umständen die Enolform immer mehr zurück, was an dem Schwächerwerden der Eisenchloridreaction beobachtet werden kann. In der Reihe: Benzol-Aether-Aethylalkohol-Methylalkohol enthält die methylalkoholische Lösung nach kurzer Zeit am wenigsten Enol. Der Rest des gelösten Esters ist in eine andere, durch den Mangel der Eisenchloridreaction gekennzeichnete Form übergegangen, welche wahrscheinlich die Aldoform ist.

Diese Verhältnisse wurden mit Hülfe einer colorimetrischen Methode näher untersucht und die Resultate in einigen Sätzen (a. a. O., S. 182—183) zusammengefasst.

Das Verfahren ist in der erwähnten Abhandlung (S. 177) beschrieben und wurde im Allgemeinen auch für die Untersuchung anderer Ester beibehalten. Einige kleine Abänderungen ermöglichten etwas genauere Bestimmungen und ein Controllverfahren, das etwaige Fehler in der Concentration aufdeckte. Alle Lösungen wurden mit einer gleich concentrirten und gleich alten, äthylalkoholischen verglichen, nachdem sie mehrere Tage gestanden hatten[2]).

Auf einen wesentlichen Umstand muss hier noch besonders hingewiesen werden. Die zu vergleichenden Lösungen wurden unmittelbar vor dem Eisenchloridzusatz mit Alkohol verdünnt. Wurde z. B. die Benzollösung mit der alkoholischen verglichen, so wurden von jeder 2 ccm abgemessen, der alkoholischen noch 2 ccm Benzol zugefügt und dann beide mit Alkohol auf 10 ccm verdünnt.

[1]) Ann. d. Chem. 291, 176.

[2]) Die Veränderungen, die nach etwa 8 Tagen noch eintreten, sind, wenn vorhanden, jedenfalls nur klein, sodass es scheint, als ob in allen Fällen ein Gleichgewichtszustand nach dieser Zeit erreicht wäre. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Endzustand erreicht wird, scheint bei verschiedenen Estern verschieden zu sein. Es sollen über diese Punkte noch Untersuchungen angestellt werden.

Dadurch wurde erreicht, dass die Lösungen beim Hinzufügen je eines Tropfens Eisenchloridlösung sich in garnichts anderem von einander unterschieden, als durch den Zustand, in welchen der gelöste Ester beim Verweilen in den ursprünglich verschiedenen Solventien versetzt war. Nur so erhält man Aufschluss über die Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff. Verfährt man dagegen anders, wie dies z. B. I. Traube[1]) bei der Untersuchung des Acetessigesters gethan hat, so ist auch das Resultat ein anderes. Traube hat die Lösungen des Acetessigesters in den verschiedenen Medien, sofort nach der Lösung und ohne Verdünnung mit Alkohol, gleich mit ätherischem Eisenchlorid versetzt. So haben die Lösungsmittel gar keine Zeit, auf den Acetessigester umlagernd zu wirken, und es wird ausserdem die Reaction selbst, d. i. die Bildung der farbigen Ferriverbindung von den Lösungsmitteln beeinflusst. Es kommt deshalb auch nur dieser Einfluss der Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaction, d. i. die Ferrisalzbildung, zum Ausdruck, und es ist ganz gleichgültig, welche Substanz man aufgelöst hat. Es lässt sich voraussehen, dass die Alkohole die Reaction begünstigen, die schwach dissociirenden Medien sie aber hemmen, dass also die alkoholischen Lösungen am stärksten, die Benzollösung am schwächsten gefärbt werden, umgekehrt, wie bei Anwendung meines Verfahrens. I. Traube's Befund beim Acetessigester ist in der folgenden Tabelle enthalten, neben den Resultaten eines in gleicher Weise von mir mit dem Formylphenylessigester angestellten Versuches:

	Acetessigester (I. Traube)	Formylphenylessigester
Methylalkohol	schwarzroth	tiefblau
Aethylalkohol	dunkelroth	ziemlich intensiv blauviolet
Aether	soeben rosa	weniger intensiv rothviolet
Benzol	farblos	farblos

Abgesehen von den Nuanceunterschieden beim Formylphenylessigester zeigen beide Substanzen das gleiche Verhalten: »In alkoholischen Lösungen erfolgt die Bildung der gefärbten Ferriverbindung leicht und reichlich, in Aether in geringerem Maasse, in Benzol nicht.« Hieraus folgt aber nicht, dass »in verdünnten Lösungen der Alkohole fast ausschliesslich die Enolform, in Benzol die Ketoform vorhanden sei«.

Will man demnach die Einwirkung der Lösungsmittel auf die Constitution des Acetessigesters mit Hülfe der Eisenchloridreaction untersuchen, so muss man das von mir eingeschlagene Verfahren be-

[1]) Diese Berichte 29, 1715.

nutzen. Die ersten Versuche in dieser Richtung ergaben nicht nur sehr geringe, sondern auch dem Sinne nach wechselnde Unterschiede, sodass es zweifelhaft erschien, ob beim Acetessigester überhaupt eine Wirkung stattfindet. Erst durch die erwähnte Ausarbeitung der Methode und eine gewisse Einübung auf die colorimetrischen Beobachtungen gelang es, übereinstimmende Ergebnisse bei verschiedenen Versuchsreihen zu erzielen.

In der nachstehenden Tabelle sind ausser dem Formylphenylessigester und dem Acetessigester noch eine Auswahl anderer Körper aufgeführt. Die Zahlen, welche aus je 20—40 Einzelablesungen errechnet sind, bedeuten Schichthöhen, welche mit der Schicht 1 der äthylalkoholischen Vergleichslösung gleiche Farbintensität zeigten. Je grösser die Zahl, desto schwächer demnach die Färbung, desto weniger Enol enthält mithin die Lösung. Die colorimetrischen Messungen wurden unmittelbar nach dem Eisenchloridzusatz vorgenommen, da sich die Lösungen unter dem Einflusse des Eisenchlorids und der vorgenommenen Verdünnung mit Alkohol bald verändern und nach einiger Zeit (1 bis mehreren Tagen) ganz gleich stark gefärbt sind, was sich nach der Versuchsanordnung von selbst versteht. Zwischen den Zahlen der Tabelle und dem Mengenverhältniss der Formen besteht der Natur der Sache nach keine Proportionalität.

	Formyl-bernsteinester[1]), $\begin{matrix}CHO\\ \vdots\\ CH.CH_2.COOC_2H_5\\ \vdots\\ COOC_2H_5\end{matrix}$	Formyl-phenylessig-ester, $\begin{matrix}CHO\\ \vdots\\ CH.C_6H_5\\ \vdots\\ COOC_2H_5\end{matrix}$	Formyl-malonester[2]), $\begin{matrix}CHO\\ \vdots\\ CH.COOC_2H_5\\ \vdots\\ COOC_2H_5\end{matrix}$	α-Phenyl-acetessig-ester[3]), $\begin{matrix}CO.CH_3\\ \vdots\\ CH.C_6H_5\\ \vdots\\ COOC_2H_5\end{matrix}$	Acetessig-ester[4]), $\begin{matrix}CO.CH_3\\ \vdots\\ CH_2\\ \vdots\\ COOC_2H_5\end{matrix}$
Methylalkohol	∞ [5])	1.81	1.24	1.14	1.03
Aethylalkohol	1.00[6])	1.00	1.00	1.00	1.00
Aether . . .	0.49	0.56	—	0.95	0.96
Benzol . . .	0.24	0.46	0.80	0.88	0.92

[1]) Gemeinsam mit Hrn. Boecklen gemessen.

[2]) Richtiger Oxymethylenmalonester nach dem Entdecker dieses Körpers, L. Claisen (Ann. d. Chem. 297, 78). Dass Namen und Formeln dieser Ester in der Aldoform angegeben sind, soll natürlich nichts über die wirkliche Constitution aussagen und ist lediglich der Gleichförmigkeit wegen geschehen.

[3]) W. Bockh, diese Berichte 31, 3160.

[4]) Benzoylessigester giebt fast dieselben Zahlen wie Acetessigester.

[5]) Die methylalkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid unter den vorliegenden Bedingungen nicht gefärbt, es muss hier also das Zeichen ∞ stehen, da die Farbintensität 0 ist.

[6]) Für die Vergleichslösung ist willkürlich 1.00 gesetzt.

Aus dieser Tabelle geht zunächst hervor, dass bei allen angeführten Estern ein und dasselbe Gesetz herrscht. Die nicht oder schwach dissociirenden Lösungsmittel begünstigen bezw. erhalten die Enolform in höherem Grade als die Alkohole, und wenn man diese Wirkungsweise der verschiedenen Lösungsmittel vergleicht, so ordnen sie sich in allen Fällen in dieselbe Reihe. Dem Grade nach ist die Wirkung aber sehr verschieden, oder mit andern Worten, die verschiedenen Stoffe zeigen eine sehr verschiedene Empfindlichkeit den Lösungsmitteln gegenüber. Formylbernsteinester und Formylphenylessigester offenbaren eine ausserordentlich grosse Neigung zur Isomerisation in Lösung, die übrigen, namentlich der Acetessigester, eine geringe [1]). Daraus geht hervor, dass die colorimetrische Untersuchung ein Mittel ist, um diese Neigung zur Isomerisation (Desmotropie) bei den tautomeren Substanzen systematisch zu untersuchen und auch dann festzustellen, wenn die beiden Formen nicht isolirbar sind. Die wirkliche Trennung desmotroper Formen ist ja bisher nur in jenen Fällen gelungen, wo mindestens eine fest war.

In der Tabelle erkennt man auch bereits constitutive Einflüsse auf die Neigung zur Isomerisation oder, wenn man so will, zur Desmotropie. In der Reihe der Formyl- bezw. Oxymethylen-Verbindungen ist die Gruppe $.CH_2.COOC_2H_5$ (Formylbernsteinsäureester) der Phenylgruppe (Formylphenylessigsäureester) und diese wieder der Carbäthoxylgruppe (Formylmalonester) überlegen.

Der Formyl- oder Oxymethylen-Malonester war ein willkommenes Object für die Untersuchung, weil in diesem Falle geometrische Isomerie ausgeschlossen ist. Er erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Umlagerung in Lösung in der That ein Uebergang von Enol- in Aldo-Form oder umgekehrt ist, und dass die Eisenchloridreaction für diese structurverschiedenen Formen in der Regel ein sicheres Unterscheidungsmittel ist, wenn sie richtig ausgeführt wird.

---

[1]) Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte man darin finden, dass bei den einen die beiden Formen sich in ihrer Beständigkeit sehr nahe stehen, während bei den anderen, wie beim Acetessigester, die eine vor der anderen Form stark bevorzugt ist. Im ersteren Fall würde der Einfluss der Lösungsmittel stärker zur Geltung kommen können, als im letzteren.

435. G. H. A. Clowes: Analytische Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen[1]).

(Mitgetheilt von B. Tollens.)

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

I. Einleitung.

Obgleich zahlreiche Methoden, den freien Formaldehyd in seinen Lösungen quantitativ zu bestimmen, bekannt sind[2]), so fehlt es doch bisher an einer Vorschrift, den Formaldehyd in seinen Verbindungen d. h. Methylen, welches durch 2 Sauerstoffbindungen mit anderen Substanzen verbunden ist, schnell quantitativ zu bestimmen, und zwar, ohne dass man vorher die bekanntlich nicht leicht ausführbare Methode, den Formaldehyd abzudestilliren, anzuwenden genöthigt ist.

Bei einer Untersuchung, welche wir über Formaldehyd- oder Methylen-Derivate der mehrwerthigen Säuren der Zuckergruppe ausgeführt haben, welche die Fortsetzung der von Tollens und seinen Mitarbeitern M. Schulz[3]), Henneberg[4]) und K. Weber[5]) früher ausgeführten Arbeiten ist, und welche in den Annalen der Chemie erscheinen wird, hatten wir den begreiflichen Wunsch, ausser durch Verbrennungs-Analysen und sonstige Operationen auch direct den Gehalt der von uns hergestellten Stoffe an eingetretenem Formaldehyd oder Methylen quantitativ zu bestimmen, und dies ist uns unter Benutzung der von Weber und Tollens beschriebenen Reaction der Formaldehyd-Derivate mit Phloroglucin und Salzsäure gelungen.

Nach Weber und Tollens geben alle von ihnen selbst, von Schulz und von Henneberg hergestellten Methylen-Derivate (mit Ausnahme von Monomethylen-Weinsäure und -Zuckersäure) beim Erwärmen mit ziemlich concentrirter Salzsäure und Phloroglucin zuerst weissliche, dann rothgelbe, flockige Niederschläge, welche zu den zuerst von Baeyer, dann von Kiliani und Kleemann u. A. untersuchten Verbindungen von Formaldehyd mit aromatischen Alkoholen und speciell zu den von Counciler[6]) neuerdings untersuchten Condensationsproducten von Phloroglucin mit vielen Aldehyden gehören, und es schien möglich zu sein, die Reaction quantitativ zu gestalten.

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. G. H. A. Clowes, 1899.

[2]) S. u. a. die hübsche Zusammenstellung von C. E. Smith im American Journal of Pharmacy 1898, S. 86.

[3]) Ann. d. Chem. 289, 20; diese Berichte 27, 1892.

[4]) Ann. d. Chem. 292, 31; diese Berichte 29, Ref. 676, 677, 678.

[5]) Ann. d. Chem. 299, 316; diese Berichte 30, 2510.

[6]) Chemiker-Zeitung 1896, II, 599.

2. Verhalten von freiem Formaldehyd zu Phloroglucin und Salzsäure.

Ehe wir das quantitative Verhalten der Methylen-Derivate zu Phloroglucin und Salzsäure untersuchten, prüften wir das Verhalten von freiem Formaldehyd zu dem obigen Reagens und stellten uns auf die in der Dissertation beschriebene Weise eine durch Titriren mit Ammoniak und Oxalsäure bestimmte Lösung von Formaldehyd durch Verdünnen des käuflichen 40-procentigen Formaldehydes her.

1 ccm der Lösung = 0.0206 g Formaldehyd.

Bei den ersten Versuchen wurden zu 2.5 ccm der Formaldehydlösung (= 0.0515 g CH_2O) 0.3 bis 0.35 g Phloroglucin angewandt. Letzteres hatten wir vorher durch gelindes Erwärmen in 15 ccm Wasser und 15 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten die Lösung filtrirt. Nach dem Zusetzen zur Formaldehydlösung entstand schon in der Kälte ein flockiger, gelbweisser Niederschlag. Das Gemisch wurde dann 2 Stunden lang im Wasserbade auf 70—80° erwärmt. Am folgenden Tage wurde der (etwas schleimige) Niederschlag unter sehr gelindem Saugen in einem mit Asbest beschickten gewogenen Gooch'schen Porzellantiegel abfiltrirt, mit 60 ccm Wasser gewaschen und 4 Stunden lang im Wassertrockenschrank, also bei 95—98°, getrocknet. Da die getrocknete Substanz (das Formaldehyd-Phloroglucid) leicht Wasser anzieht, wurde der Tiegel aus dem Trockenschrank in ein Filterwägeglas mit Stöpsel gesetzt, dieses in den Exsiccator gebracht und nach dem Erkalten gewogen.

0.0515 g Formaldehyd gaben 0.2317 g und 0.2330 g Phloroglucid, und folglich haben 30 Theile Formaldehyd 135—136 Theile Phloroglucid geliefert.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Reaction unter Condensation von gleichen Molekülen Formaldehyd und Phloroglucin unter Abspaltung von Wasser verlaufen ist, denn nach der Gleichung $C_6H_6O_3 + CH_2O = C_7H_6O_3 + H_2O$ sollen auf 30 g Formaldehyd 138 g Phloroglucid gebildet werden.

Um zu prüfen, ob durch Modification der Lösungen und der Zeitdauer die Uebereinstimmung der Phloroglucid-Ausbeute mit der Theorie vielleicht noch erhöht werden kann, arbeiteten wir darauf mit concentrirterer Salzsäure.

Als 2.5 ccm der Formaldehydlösung mit 0.3—0.35 g Phloroglucin, 10 ccm Wasser und 15 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden erwärmt wurden, erhielten wir 0.2395 g Phloroglucid; als dieselbe Mischung 3 Stunden erwärmt wurde, 0.2451 g und nach 4-stündigem Erwärmen 0.2476 und 0.2478 g Phloroglucid. Aus diesen Versuchen folgen als Ausbeuten aus 30 g Formaldehyd an Phloroglucid die Zahlen 139, 142, 144, 144, also sehr nahe so viel und eher etwas mehr Phloroglucid, als der obigen Gleichung entspricht.

Unter ähnlichen Bedingungen hat Clowes hierauf etwas grössere Mengen Formaldehyd-Phloroglucid hergestellt und analysirt und hierbei folgende Zahlen erhalten:

$C_7H_6O_3 + {}^1/_7 H_2O$	Ber. C 59.73,	H 4.51,	H_2O 1.83.
oder $7(C_7H_6O_3) + H_2O$	Gef. » 59.83, 59.57,	» 4.75, 4.26,	» 1.73.

Folglich stimmen die erhaltenen Zahlen gut auf die Formel $C_7H_6O_3$ mit einer kleinen Quantität Wasser, welche bei 110° fortgeht (natürlich ebenfalls auf eine vielfach grössere Formel) [1].

In Alkohol ist das Phloroglucid schwer löslich, concentrirte Kalilauge löst es leicht mit ziegelrother Farbe, und Salzsäure fällt es wieder aus, auch Ammoniak greift es etwas an.

Um die Substanz auf ihre Löslichkeit in der Fällungsflüssigkeit zu prüfen, wurden 0.25 g Phloroglucid annähernd denselben Versuchsbedingungen wie bei der Bildung ausgesetzt, indem sie mit 15 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure 2 Stunden lang auf 80° erwärmt wurden. Am folgenden Morgen wurde abfiltrirt, mit 80 ccm Wasser gewaschen u. s. w., und bei der Wägung ergab sich ein Verlust von 0.0055 g. Die Substanz war hierbei etwas dunkler und ganz pulverig geworden.

---

[1]) Councler (Chemiker-Zeitg. 1896, II, 599) giebt an, dass 1 Mol. Formaldehyd sich mit 2 Mol. Phloroglucin nach der Gleichung

$$CH_2O + 2\,C_6H_6O_3 = C_{13}H_{12}O_6 + H_2O$$

zu einem Producte $C_{13}H_{12}O_6$ condensirt, und stützt dies durch sehr gut zu dieser Formel stimmende Analysenzahlen. Hierzu möchte ich erstens bemerken, dass Councler anscheinend in der Kälte, also nicht wie wir bei 70–80°, die Reaction hat vorgehen lassen, ferner aber, dass die von ihm angegebenen Zahlen für C und H ebensogut wie auf $C_{13}H_{12}O_6$ auch auf ein Product $C_7H_6O_3$ mit gegen 3 pCt. Wasser stimmen.

	Berechnet*)		Gefunden (Councler*)
	$C_{13}H_{12}O_6$	$C_7H_6O_3$ mit 2.9 pCt. H_2O	Mittel
C	59.09	59.15	59.11
H	4.55	4.26	4.43

Abgesehen davon, dass diese Zahlen den von Clowes gefundenen sehr nahe liegen (C 59.7 pCt., H 4.47 Mittel), und dass es mir unsicher scheint, nur auf Elementar-Analysen, bei denen es auf weniger als 0.5—1 pCt. C ankommt, bindende Schlüsse zu bauen, möchte ich darauf aufmerksam machen, dass unsere Angabe, dass 1 Mol. Formaldehyd unter den von uns befolgten Bedingungen sich mit 1 Mol. Phloroglucin (und nicht mit 2 Mol. desselben) verbindet, sich auf die oben angeführten directen Ausbeutebestimmungen gründet.

Hr. Prof. Councler, welchen ich von unseren Versuchen in Kenntniss gesetzt habe, ersucht mich, mitzutheilen, dass er mit längeren Versuchsreihen der Bestimmung von Phoroglucin mittels überschüssigen Formaldehyds und Salzsäure beschäftigt ist. Tollens.

*) H = 1.

Als 0.25 g des Phloroglucides mit 15 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden lang auf 80° erwärmt, dann filtrirt, gewaschen und getrocknet wurden, verloren sie 0.0053 g. Hierbei war die Substanz ziegelroth geworden.

Durch diese Löslichkeit einerseits und durch das Zurückhalten von etwas Wasser andererseits wird das Gewicht des Phloroglucides beeinflusst, doch compensiren sich diese Momente theilweise, und die durch dieselben hervorgebrachten Fehler sind keinesfalls so gross, dass sie bei der Frage, ob in einer Substanz ein oder zwei Mol. Formaldehyd oder Methylen enthalten sind, in Betracht kommen.

3. Prüfung verschiedener Methylen-Derivate auf ihren Gehalt an Methylen oder Formaldehyd.

Unter der Annahme, dass der aus den Methylen-Derivaten beim Erhitzen mit Säure gewisser Concentration abgespaltene Formaldehyd sich ebenso gegen Phloroglucin verhält wie der freie Formaldehyd, wurden die verschiedenen, von uns hergestellten Methylen-Derivate, sowie einige andere, im agricultur-chemischen Laboratorium früher bereitete, ähnliche Präparate mit Salzsäure, oder in einigen Fällen mit Schwefelsäure der oben angegebenen Concentration und etwas überschüssigem Phloroglucin erhitzt. Das abgeschiedene Phloroglucid war stets körniger und besser abzufiltriren, als das mit freiem Formaldehyd erhaltene; es wurde wie oben beschrieben gesammelt, gewaschen, getrocknet, in verschlossenen Gläsern gewogen und nach den Verhältnissen

$$C_7H_6O_3 : CH_2O = 138 : 30 = 4.6 : 1 \text{ auf Formaldehyd,}$$

oder nach

$$C_7H_6O_3 : CH_2 = 138 : 14 = 9.857 : 1 \text{ auf Methylen}$$

berechnet[1].

Stets wurden die Quantitäten der zu den Versuchen benutzten Substanzen so gewählt, dass 0.20—0.25 g Phloroglucid erwartet wurden.

Clowes hat verschiedene Versuchsserien mit Salzsäure- und mit Schwefelsäure ausgeführt:

Serie	I	mit	15 ccm	conc.	Salzsäure	und	20 ccm	Wasser.
»	II	»	15 ccm	»	»	»	15 ccm	»
»	III	»	10 ccm	»	Schwefelsäure	»	15 ccm	»
»	IV	»	20 ccm	»	»	»	15 ccm	»

[1] Rechnet man H = 1.01, so werden die Divisoren kaum geändert; sie werden für Formaldehyd 4.599, für Methylen 9.847, und solche geringen Differenzen kommen bei dieser Methode, welche doch manche Fehlerquelle besitzt, nicht in Betracht. Ich schlage 4.6 für Formaldehyd und 9.85 für Methylen vor. T.

a) Erhitzung der Methylen-Derivate mit 15 ccm concentrirter Salzsäure und 20 ccm Wasser (Serie. I).

Diese Methode ist bei freiem Formaldehyd und bei den Formaldehyd leicht abgebenden Stoffen anwendbar.

Um die Versuchsbedingungen möglichst gleichartig zu gestalten, wurden zugleich 6 Versuche auf die folgende Weise ausgeführt. 2 g Phloroglucin (puriss. pro anal. von Merck) wurden mit 90 ccm Wasser und 90 ccm Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht erwärmt, nach dem Erkalten und einer Stunde Stehens wurde von einer kleinen Abscheidung (Diresorcin) abgesogen, die Lösung in 6 Theile à 30 ccm getheilt und verwandt.

In sechs, mit Kork und Steigrohr versehene Kölbchen wurden die zu untersuchenden Methylen-Derivate mit je 5 ccm Wasser eingewogen, mit je 30 ccm der obigen Lösung versetzt und alle Kölbchen zugleich in einem grösseren Wasserbade 2 Stunden lang auf 70—80° erwärmt, worauf meistens nach einigen Minuten eine Trübung und kurz nachher der flockige, gelbe Niederschlag entstand. Wenn nach einigen Minuten kein Niederschlag entstand, wurde die Lösung kurze Zeit über einer Flamme erwärmt, bis die Trübung eintrat.

Dann wurde das Kölbchen wieder in dem Wasserbade erwärmt, wodurch die Reaction ihren normalen Verlauf nahm und der gelbe Niederschlag entstand. Am folgenden Morgen wurde das gelbe Phloroglucid in mit Asbest versehenen (bei 100° getrockneten und gewogenen) Gooch-Tiegeln abgesogen, mit 60 ccm Wasser nachgewaschen, 4 Stunden im Wassertrockenschrank, also bei nahezu 100°, getrocknet und nach einer Stunde in verschlossenen Wägegläsern gewogen[1]). Division durch 4.6 giebt die Menge an Formaldehyd oder CH_2O, Division durch 9.85 das Methylen oder CH_2.

Zuerst untersuchte Clowes auf diese Weise den von Schulz und Tollens hergestellten Tri-Methylen-Mannit, $C_6H_8(CH_2)_3O_6$.

I. 0.1285 g Sbst. gaben 0.2456 g Phloroglucid.

$$\frac{0.2456}{4.6} = 0.05339\,g = 41.55\,pCt.\,CH_2O.$$

$$\frac{0.2456}{9.85} = 0.02493\,g = 19.40\,pCt.\,CH_2.$$

$C_6H_8(CH_2)_3O_6$. Ber. CH_2O 41.3, CH_2 19.3.
Gef. » 41.55, » 19.40.

[1]) Nach dem Wägen werden die Tiegel in einer Muffel ausgeglüht, wodurch das Phloroglucid verbrannt wird und die Tiegel zu neuem Gebrauch unmittelbar hergerichtet sind. Man lässt sie im Exsiccator erkalten und wägt sie im Wägeglase.

Auf ähnliche Weise wurden die übrigen zu Gebote stehenden Substanzen untersucht, und es sei in Betreff der Einzelzahlen auf die Dissertation verwiesen, indem wir hier nur die berechneten und die gefundenen Zahlen anführen.

Untersuchte Substanz	Formel	Formaldehyd-Procente		
		Berechnet	Gefunden	
Tri-Methylen-Mannit	$C_6H_8(CH_2)_3O_6$	41.3	41.5	40.6
Tri-Methylen-Sorbit	$C_6H_8(CH_2)_3O_6$	41.3	41.0	41.1
Di-Methylen-Dulcit	$C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$	29.1	28.7	28.8
Di-Methylen-Rhamnit	$C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$	31.6	31.9	
Di-Methylen-Galactonsäure	$C_6H_8(CH_2)_2O_7 + H_2O$	25.2	25.6	25.5
Di-Methylen-Gluconsäure	$C_6H_8(CH_2)_2O_7$	27.3	27.3	26.7
Mono-Methylen-Rhamnonsäure-Lacton	$C_6H_8(CH_2)O_5$	17.2		17.4

Hier also fand befriedigende Uebereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werthe statt; wenig dagegen war dies der Fall bei den folgenden Substanzen:

Untersuchte Substanz	Formel	Formaldehyd-Procente			
		Berechnet	Gefunden		
Di-Methylen-Xylonsäure	$C_5H_6(CH_2)_2O_6 + {}^1/_2H_2O$	30.1	24.6	24.5	25.2
Tri-Methylen-Disaccharin	$C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$	25.0	8.6		9.0
Mono-Methylen-*d*-Mannonsäure-Lacton	$C_6H_8(CH_2)O_6$	15.8	10.7		
Mono-Methylen-*d*-Glucose	$C_6H_{10}(CH_2)O_6 + {}^1/_2H_2O$	14.9	13.9		

Da diese Resultate ganz ungenügend waren, verstärkte Clowes die Concentration der angewandten Salzsäure (Serie II), doch führte dies nicht zu wesentlich anderen Resultaten, sodass wir in Hinsicht derselben auf die Dissertation verweisen.

b) Erhitzung der Methylen-Derivate mit schwächerer Schwefelsäure: 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser (Serie III).

Zu jeder Probe verwandte Clowes 0.3 g Phloroglucin, welche in einem noch warmen Gemisch von 10 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure gelöst wurden. Nach mindestens einer Stunde wurde diese Lösung zu dem betreffenden Methylen-Derivate, welches mit 5 ccm Wasser vermischt war, filtrirt, und das Gemisch 3 Stunden lang in Kölbchen mit Steigrohr im Wasserbade auf 80° erwärmt. Im Uebrigen wurde operirt, wie es oben beschrieben ist. Die Niederschläge waren dunkler, als die bei Anwendung von Salzsäure erhaltenen.

Mit den Verbindungen, welche mit Salzsäure nicht genügende Resultate gegeben hatten, wurden folgende Zahlen erhalten:

Angewandte Substanz	Formel	Formaldehyd-Procente	
		Berechnet	Gefunden
Di-Methylen-Xylonsäure	$C_5H_6(CH_2)_2O_6 + {}^1/_2 H_2O$	30.1	30.9 31.8 30.9
Mono-Methylen-Mannonsäure-Lacton .	$C_6H_8(CH_2)O_6$	15.8	15.9 16.7
Mono-Methylen-*d*-Glucose	$C_6H_{10}(CH_2)O_6 + {}^1/_2 H_2O$	14.9	15.5 16.1
Mono-Methylen-Weinsäure	$C_4H_4(CH_2)O_6$ (?)	18.5	8.5

Man sieht, dass die mit den 3 erstgenannten Stoffen erhaltenen Resultate viel besser, als früher und sogar etwas zu hoch ausgefallen sind, sodass ein etwas grösserer Divisor als 4.6 in diesen Fällen angezeigt wäre.

Die Methylen-Weinsäure hat jedoch viel zu wenig Phloroglucid geliefert, und mit Mono-Methylen-Zuckerlactonsäure, welche wie jene mit Salzsäure und Formaldehyd bei kurzem Erwärmen gar keinen Niederschlag liefert, hat Clowes ebenfalls nur sehr wenig Phoroglucid erhalten.

Wir haben demzufolge bei weiteren Versuchen die Concentration der Schwefelsäure noch erhöht.

c) Erhitzung der Methylen-Derivate mit recht concentrirter Schwefelsäure: 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser (Serie IV).

0.3 g Phloroglucin, 10 g concentrirte Schwefelsäure und 10 ccm Wasser wurden wie bei Serie III gemischt und nach wenigstens einer Stunde Stehens klar abgesogen. Dann wurde die mit 5 ccm Wasser gemischte Substanz mit dieser Lösung gemischt, noch 10 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und über einer kleinen Flamme in einem Kölbchen gekocht, bis ein Niederschlag zu entstehen anfing.

Dann gelang es, im Wasserbade eine vollständige Fällung zu bewirken, ohne dass fremde Zersetzungen sich in zu erheblichem Grade bemerklich machten.

Angewandte Substanz	Formel	Formaldehyd-Procente	
		Berechnet	Gefunden
Mono-Methylen-Zuckerlactonsäure . .	$C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$	13.5	14.1
Tri-Methylen-di-Saccharin	$C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$	25.0	24.3

Es ist also schliesslich gelungen, mit allen untersuchten Substanzen[1]) — sei es mit Salzsäure, sei es mit Schwefelsäure —

[1]) Mit Ausnahme der ungenügend untersuchten Methylen-Weinsäure, über deren Constitution wir wenig sagen können.

befriedigende Resultate zu erzielen, welche keinen Zweifel darüber lassen, ob 1, 2 oder 3 Methylen-Gruppe in der betreffenden Substanz enthalten sind.

Hierbei ist zu bemerken, dass diejenigen Verbindungen, die sich am leichtesten herstellen lassen, nämlich diejenigen der mehrwerthigen Alkohole, beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure am leichtesten wieder zersetzt werden, dass die Widerstandsfähigkeit der Methylen-Derivate der monobasischen Säuren etwas grösser ist und dass diejenigen Säuren, die in ihrem Molekül mehr, als eine COOH-Gruppe enthalten, sich erst bei der Einwirkung von sehr concentrirten Säuren zersetzen lassen.

4. Schlussfolgerungen.

Aus den beschriebenen Versuchen und ihren Resultaten muss man den Schluss ziehen, dass die Reaction des Erhitzens mit Phloroglucin und Säure ein sehr brauchbares Mittel bietet, nicht nur freien Formaldehyd, sondern auch gebundenen Formaldehyd, d. h. Methylen in doppelter Sauerstoffverbindung, quantitativ zu bestimmen, und sie wird, wie wir denken, nicht nur bei den Methylen-Derivaten der Zuckergruppe, sondern — vielleicht in etwas modificirter Form — auch bei anderen, Methylen haltenden Stoffen, z. B. dem Piperonal, dem Safrol, einigen Farbstoffen etc. Dienste leisten.

In den meisten der beschriebenen Versuche ist die Anwendung des Gemisches von concentrirter Salzsäure und Wasser ausreichend gewesen, bei einigen Stoffen mussten wir jedoch Schwefelsäure anwenden, und hieraus lässt sich die Regel ziehen, dass man die betreffende auf Methylen oder Formaldehyd zu prüfende Substanz zuerst mit 5 ccm Wasser und dem Gemisch von 15 ccm Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht, 15 ccm Wasser und etwas überschüssigem Phloroglucin 2 Stunden lang im Wasserbade bei 70–80° erhitzen muss. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Phloroglucid versetzt man mit etwas concentrirter Schwefelsäure und erhitzt wieder; wenn jetzt noch Phloroglucid ausfällt, ist die Salzsäure-Mischung nicht genügend zur Zersetzung des Methylen-Derivates gewesen, und man muss den Versuch wiederholen, indem man nach den Angaben bei Serie III und IV die Substanz mit 5 ccm Wasser und dann der Mischung von 10 ccm resp. 20 ccm concentrirter Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und Phloroglucin erhitzt.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

436. P. Walden: Ueber die optische Drehung der Aepfelsäure im freien und gelösten Zustande.

(Eingeg. am 16. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Im Jahre 1851 entdeckte Pasteur[1]) die optische Activität der natürlichen Vogelbeerenäpfelsäure, indem er constatirte, dass wässrige Lösungen derselben linksdrehend sind; gleichzeitig konnte er jedoch nachweisen, dass 1. die Grösse der Linksdrehung durch Verdünnung der Lösung, sowie durch Temperaturerhöhung gesteigert, und 2. der Sinn der Drehung durch Zusatz von Fremdkörpern zu der wässrigen Säurelösung oft geändert werde, indem rechtsdrehende Gemische entstehen. Zu dieser, lange Zeit einzigen, »optisch-activen Aepfelsäure« gesellte sich im Jahre 1875 eine zweite, ebenfalls optisch-active Aepfelsäure, welche Bremer[2]) aus der rechtsdrehenden Weinsäure durch partielle Reduction mittels Jodwasserstoffs erhielt; diese neue Säure drehte jedoch genau ebensoviel nach rechts, wie — unter gleichen Bedingungen — die Pasteur'sche Säure nach links; in Folge dieses, der natürlichen Aepfelsäure entgegengesetzten Verhaltens schlug Bremer für seine Säure den Namen Antiäpfelsäure vor. Es sei noch bemerkt, dass Bremer seine neue Aepfelsäure auch durch die optische Spaltung der inactiven Aepfelsäure gewann, dass ferner Piutti[3]) dieselbe Rechtssäure aus dem *d*-Asparagin durch salpetrige Säure isolirte, sowie schliesslich, dass ich[4]) sie aus der rechts- und links-drehenden Halogenbernsteinsäure herzustellen gelehrt habe. Diese beiden activen Aepfelsäuren sind von der stereochemischen Theorie vorausgesehen und eindeutig bestimmt worden; sie stellen optische Antipoden desselben Grundtypus dar, deren Wechselbeziehung dadurch noch mehr documentirt erscheint, dass sie in einander übergeführt werden können[4]). Dagegen nimmt die dritte optisch-active Aepfelsäure, welche erst unlängst von Aberson[5]) in den Crassulaceen entdeckt worden ist, eine Ausnahmestellung ein, sie stellt uns vor die Nothwendigkeit, die bisherige Anschauung — wonach »die gegenseitige Wirkung der am Kohlenstoff gebundenen Gruppen eine einzige, bestimmte, (bevorzugte), relative Lage herbeiführt«[6]) — zu erweitern bezw. aufzugeben, wie solches Aberson (l. c.) als wahrscheinlich hinstellt. Hierdurch würde sich nun eine grosse Zahl neuer Isomerer ergeben, indem z. B. drei optisch-active, verschiedene Modificationen der Aepfelsäure mit den dazu gehörigen

[1]) Ann. chim. phys. (3) 31, 81; 34, 30; 38, 437.
[2]) Diese Berichte 8, 1594; 13, 352. [3]) Diese Berichte 19, 1693.
[4]) Walden. diese Berichte 29, 137; s. a. 32, 1833, 1855.
[5]) Diese Berichte 31, 1432.
[6]) van't Hoff, Vorlesungen II, 103 (1899).

3 racemischen Formen anzunehmen sein würden; für die Weinsäure wären ebenfalls (mindestens) drei stereochemisch verschiedene, active Formen (3 rechtsdrehende, 3 linksdrehende), sowie drei racemische und drei intramolekular compensirte Modificationen zu erwarten, — kurz, schon die einfachen Typen asymmetrischer Verbindungen würden eine sehr bunte Mannichfaltigkeit ergeben, deren praktische Bewältigung bei dem gegenwärtigen Stande der Charakterisirungsverfahren für chemische Individuen auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen dürfte. Diese Schwierigkeiten haben sich bereits gezeigt bei dem Vergleich des chemischen Verhaltens der gewöhnlichen und der Crassulaceen-Aepfelsäure, wobei eine auffallende Aehnlichkeit beider Säuren zu Tage getreten ist (vergl. meine Mittheilung in diesen Berichten, 32, 2706). Ein eigentlicher Unterschied liess sich nur hinsichtlich einer Eigenschaft, der Grösse und dem Sinn der optischen Drehung, constatiren. — Aus diesem Grunde, sowie zwecks Ermittelung der rationellen Bezeichnung der gewöhnlichen Aepfelsäure erschien es mir geboten, die optische Activität der Vogelbeerenäpfelsäure unter neuen Bedingungen zu prüfen.

Die von Pasteur signalisirte Veränderlichkeit des Drehvermögens der Vogelbeerenäpfelsäure blieb lange unbeachtet, bis erst 1880 Schneider[1]) auf Landolt's Veranlassung das Problem in eine umfangreiche Untersuchung nahm; hierbei ergab sich das interessante Resultat, dass die wässrigen Lösungen der reinen Aepfelsäure sowohl Linksdrehung als auch Inactivität und Rechtsdrehung aufweisen können; bei $t = 20^0$ besitzen die verdünnten Lösungen eine Linksdrehung, welche mit steigender Concentration abnimmt, um bei $p = 34.24$ pCt. Aepfelsäure Inactivität der Lösung zu geben; wird die Concentration noch weiter gesteigert, so tritt Rechtsdrehung auf, die in dem Maasse zunimmt, als die Concentration wächst, sodass schliesslich für die wasserfreie (linksdrehende) Aepfelsäure eine Rechtsdrehung von $[\alpha]_D^{20} = +5.89^0$ errechnet werden kann. Da nun die Benennungen rechts und links naturgemäss von dem Verhalten der freien optisch-activen Körper und nicht von dem ihrer Lösungen abzuleiten sind, »so wäre hiernach die gewöhnliche Aepfelsäure als rechtsdrehend, die Bremer'sche Säure als linksdrehend zu bezeichnen« (Landolt)[2]). Dass die natürliche, nach Pasteur linksdrehende Aepfelsäure in freiem Zustande rechtsdrehend sein muss, hat auch Bremer[3]) angenommen, indem er die in wässriger Lösung beobachtete Linksdrehung auf die Existenz von Aepfelsäurehydraten

[1]) Diese Berichte 13, 620; Ann. d. Chem. 207, 257.
[2]) Diese Berichte 13, 2333.
[3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas III, 162, 336.

zurückführt; während nun Nasini und Gennari[1]) die letzte Hypothese verwarfen, halten sie andererseits an der Ansicht fest, dass die Aepfelsäure für sich bei gewöhnlicher Temperatur eine rechtsdrehende Substanz sei, dass aber die Aepfelsäure in verdünnter Lösung oder ihr Ion linksdrehend sind. Nach Landolt[2]) findet das Verhalten der Aepfelsäure seine Erklärung, wenn man annimmt, dass die linksdrehenden Einzelmolekeln dieser Säure bei wachsender Concentration der Lösung sich immer mehr zu rechts-activen Aggregaten zusammenlagern, — demnach müsste schliesslich im freien Zustande die *l*-Aepfelsäure +-Drehung besitzen; eine indirecte Bestätigung findet diese Ansicht in dem optischen Verhalten der *d*-Weinsäure, die in verdünnter wässriger Lösung rechtsdrehend ist, mit zunehmender Concentration jedoch durch die Null- in eine Links-Drehung übergeht, demnach wasserfrei ebenfalls linksdrehend sein müsste, was thatsächlich nach Biot's[3]) Versuchen zutrifft.

Neben dem allgemeinen Interesse für die wahre Drehung der Aepfelsäure hatte diese Frage für mich noch ein specielles Interesse, weil ich[4]) — unter Zugrundelegung des Drehungssinns der Aepfelsäure in freiem Zustande — darauf die optische Charakterisirung ihrer Umwandlungsproducte vorzunehmen, mich genöthigt sah. Das Problem schien daher der experimentellen Prüfung bedürftig, sowie leicht zugänglich zu sein, da erstens die active Aepfelsäure einen verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunkt (100°) besitzt, wodurch die Gefahr einer Zersetzung der Säure nicht vorlag und besondere Vorkehrungen nicht geboten schienen; zweitens schien noch die Möglichkeit gegeben zu sein, die polarimetrische Messung auch bei niedrigen Temperaturen durchzuführen, da die Säure leicht unterschmolzen und haltbar gemacht werden kann[5]).

Zu den Versuchen diente aus Wasser krystallisirte und im Exsiccator getrocknete Aepfelsäure; durch Schmelzen im Probirglas (bei 100–110°) während 10 Minuten wurde sie in eine nahezu farblose, klare, zähe Flüssigkeit verwandelt, die schnell in einen Glastrog mit parallelen Wänden umgegossen und entweder heiss, oder nach dem Abkühlen im Vacuumexsiccator polarisirt wurde. Die Messungen wurden mit einem Landolt-Lippich'schen Polarisationsapparat bei Natriumlicht und dem durch die Landolt'schen Lichtfilter erhältlichen rothen, grünen und hellblauen Licht durchgeführt.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 10, 127.

[2]) Optisches Drehungsvermögen 206 (1898); s. a. L. Kann, Sitzungsberichte der Wien. Akad. CVII, 2 (1898).

[3]) Ann. chim. phys. (3) 59, 206. [4]) Diese Berichte 32, 1857.

[5]) Tammann, Zeitschr. phys. Chem. 25, 472.

Hierbei ergab sich folgendes Zahlenresultat als Mittel aus mehreren Versuchsreihen:

Die freie *l*-Aepfelsäure dreht in geschmolzenem Zustand und auf eine Rohrlänge von 100 mm berechnet

I. bei ca. 90—95°: $\alpha_{roth} = -4.4°$, $\alpha_{grün} = -6.1°$,
$\alpha_D = -5.5°$, $\alpha_{hellblau} = -7.0°$.

Die Rotationsdispersion ist also

$$\frac{\alpha_r}{\alpha_r} = 1; \quad \frac{\alpha_D}{\alpha_r} = \frac{5.5}{4.4} = 1.2; \quad \frac{\alpha_{gr}}{\alpha_r} = \frac{6.1}{4.4} = 1.4; \quad \frac{\alpha_{hlbl}}{\alpha_r} = \frac{7.0}{4.4} = 1.6.$$

II. Bei $t = 17°$ (nach langsamem Abkühlenlassen)

$\alpha_r = +3.5°$, $\alpha_{gr} = +6.8°$,
$\alpha_D = +5.2°$, $\alpha_{hlbl} = +7.7°$,

wonach die Rotationsdispersion sich berechnet für

$$\frac{\alpha_r}{\alpha_r} = 1; \quad \frac{\alpha_D}{\alpha_r} = \frac{5.2}{3.5} = 1.5; \quad \frac{\alpha_{gr}}{\alpha_r} = \frac{6.8}{3.5} = 1.9; \quad \frac{\alpha_{hlbl}}{\alpha_r} = \frac{7.7}{3.5} = 2.2.$$

Die Schmelze erstarrte bald, bezw. wurde schon nach ½—1 Stunde zu einer festen weissen Krystallmasse. Hierbei sei jedoch besonders bemerkt, dass die obigen Resultate nur unter Einhaltung bestimmter Cautelen gewonnen werden, d. h. wenn das Schmelzen der Säure schnell und bei 100° vollzogen wird; wird die Schmelze längere Zeit bei 100° erhalten, so resultiren Säuren, die auch bei 17° linksdrehend sind, langsam krystallisiren und in Aceton eine 2½—3-mal so starke Linksdrehung aufweisen, wie die gewöhnliche Aepfelsäure. Da diese Umwandlung sich ohne Wasserverlust (in geschlossenen Gefässen) vollzieht, so lag es nahe, 1. an eine neue isomere Aepfelsäure zu denken, die durch Umlagerung der gewöhnlichen Vogelbeerenäpfelsäure entstanden sein konnte, — eine solche Möglichkeit war durch die Aberson'sche Säure nahegerückt worden; 2. konnte eine partielle Anhydrisirung eingetreten sein, ein Phänomen, das nach meinen Beobachtungen [1]) bei der gewöhnlichen Aepfelsäure thatsächlich schon bei 100° nachweisbar wird. Die nachstehenden Daten sollen die erwähnte Erscheinung illustriren.

A. Aus Wasser umkrystallisirte Aepfelsäure wurde im Vacuumexsiccator andauernd getrocknet, alsdann pulverisirt und im Probeglas und Oelbad auf 100—108° erhitzt: Dauer des Erhitzens = 30 Minuten, — die Masse war klar geschmolzen (nur Bläschen trübten schwach die Schmelze) und während des Erhitzens war kein Gewichtsverlust eingetreten. In einen parallelepipedischen Trog gegossen und polarisirt, ergab die Masse folgende Werthe:

Temperatur = ca. 50°, $\alpha_D = -5.0°$ (auf $l = 100$ mm berechnet),
$t = 43°$, $\alpha_D = -1.0°$,
$t = 36°$, $\alpha_D = +0.5°$,
$t = 28°$, $\alpha_D = +3.0°$.

[1]) Diese Berichte 32, 2706.

Inactivität tritt demnach etwa bei 40° ein, während bei Temperaturen über 40° Linksdrehung, unter 40° Rechtsdrehung beobachtet wird.

B. Eine andere Probe der getrockneten Aepfelsäure wurde in gleicher Weise und ohne Gewichtsverlust (in einem mit Schwefelsäurerohr abgeschlossenen Probirglas) während 6½ Stunden im siedenden Wasserbad geschmolzen. In heissem Zustande (t = etwa 70°) betrug $\alpha_D = -12°$, während nach dem Abkühlenlassen auf t = 20° die Drehung nur $\alpha_D = -5.1°$ aufwies. Die Schmelze ist also linksdrehend, sowohl in heissem, als auch kaltem Zustande.

C. Eine dritte Versuchsreihe bezweckte, die Rolle der Erhitzungsdauer noch speciell zu prüfen; das verkorkte Probirglas wurde 14½ Stunden im siedenden Wasserbad gehalten. Bei der Polarisation wurden folgende Daten erhalten:

$t = > 60°$, $\alpha_D = -13°$; nach zweistündigem Abkühlenlassen der Schmelze im Exsiccator wurde erhalten: bei t = 20°, $\alpha_D = +43°$, wobei die Masse schwach opalescent war; während der Beobachtung nahm die schwache Trübung zu und α_D stieg auf + 182°.

Es zeigte sich demnach eine ungemein grosse Empfindlichkeit der Aepfelsäure beim Erwärmen, welche sehr scharf in der optischen Drehung der Schmelze zu Tage tritt. Aeusserlich unterscheiden sich die drei Producte dadurch, dass beim Stehenlassen die Probe A innerhalb einer bis drei Stunden trübe bis fest wurde, die Probe B erforderte mehr als zwölf Stunden, während die Probe C erst in mehreren Tagen krystallinisch-amorph wurde.

Alle drei Producte wurden auch in Acetonlösung polarisirt.

Probe A besass für c = 4, l = 200, $\alpha_D = -0.65°$, $[\alpha]_D = -8.1°$.

Probe B dagegen hatte für c = 9.8, l = 200 mm,

$\alpha_r = -2.13°$, $[\alpha]_r = -10.9°$,
$\alpha_D = -2.70°$, $[\alpha]_D = -13.8°$,
$\alpha_{gr} = -3.25°$, $[\alpha]_{gr} = -16.6°$,
$\alpha_{hbl} = -3.60°$, $[\alpha]_{hbl} = -18.4°$.

Probe C wies folgende specifische Drehung auf:

c = 8.8, l = 200, $\alpha_r = -2.50°$, $[\alpha]_r = -14.2°$;
$\alpha_D = -2.85°$, $[\alpha]_D = -16.2°$;
$\alpha_{gr} = -3.40°$, $[\alpha]_{gr} = -19.3°$.

Die getrocknete (nicht geschmolzene) Aepfelsäure selbst hatte ergeben in Aceton: c = 5, l = 200 mm, $\alpha_D = -0.70°$, $[\alpha]_D = -7.0°$.

Es ist daher folgende Thatsache zu vermerken: in dem Maasse, als die Dauer des Schmelzens der Aepfelsäure verlängert worden ist, nimmt die in Acetonlösung bestimmte Linksdrehung des geschmolzenen Products zu, sie steigt von $[\alpha]_D = -7.0°$ auf −8.1°, −13.8° bis −16.2°.

Bei der Elementaranalyse lieferten die 3 Proben Zahlen, welche auf die Formel der Aepfelsäure, $COOH.CH(OH).CH_2.COOH$, stimmten, und zwar

	Gef. 1. für A:	2. für B:	3. für C:
C	36.08 pCt.	35.91 pCt.	35.0 pCt.
H	4.8 »	4.8 »	4.8 »

Ber. C 35.82 » H 4.48 »

Es lagen nunmehr zweierlei Möglichkeiten zur Deutung der eben mitgetheilten Versuchsergebnisse vor: a) entweder war eine intramolekulare stereochemische Umgruppirung der Aepfelsäure eingetreten und ein neues, stark linksdrehendes Isomeres hatte sich gebildet, — in diesem Falle musste das Molekulargewicht und der Titer der neuen Aepfelsäure mit denen der gewöhnlichen Aepfelsäure übereinstimmen; es konnte aber auch ein viel näher liegender Vorgang Platz gegriffen haben, indem b) die *l*-Aepfelsäure, gemäss meinen früheren Untersuchungen, beim Schmelzen sich mehr oder weniger anhydrisirt, d. h. nach der Gleichung: $2\,COOH.CH(OH).CH_2.COOH = H_2O + C_5H_7O_3(COOH)_3$ sich umgewandelt hatte, — alsdann musste das Product ein höheres Molekulargewicht und einen geringeren Titer besitzen. — Die erste Annahme erhält eine Berechtigung durch die Ansicht von Aberson[1]), welcher die Entstehung des dritten Isomeren der Aepfelsäure bei Erhitzung der Vogelbeerensäure vermuthet; die zweite Annahme erschien wahrscheinlicher auf Grund meiner[2]) Studien über die Umwandlungen der Aepfelsäure beim Erhitzen.

Das Molekulargewicht wurde in Acetonlösung nach der Siedepunktsmethode ermittelt; für die unveränderte Aepfelsäure ergab sich das Molekulargewicht zu $M = 150-151$; die Probe A führte zu $M = 158-164$, die Probe B lieferte für $M = 190-196$, während die Probe C ein Molekulargewicht $M = 190-198$ aufwies.

Beim Titriren zwecks Ermittelung der Aciditât wurden für die drei Producte die folgenden Mengen Barytwasser verbraucht, wobei in allen drei Fällen $\frac{n}{20}$-Lösungen ($c = 0.672$ in Wasser) zur Anwendung gelangten:

Die Probe A verbrauchte auf je 20 ccm obiger Lösung 34.4 ccm Barytwasser (statt 35.6 ccm).

Die Probe B » auf je 20 ccm obiger Lösung 31.3 ccm Barytwasser (statt 35.6 ccm).

Die Probe C » auf je 20 ccm obiger Lösung 30.4 ccm Barytwasser (statt 35.6 ccm).

[1]) Diese Berichte 31, 1449. [2]) Diese Berichte 32, 1706.

Es ergiebt sich daher, dass unter Zugrundelegung des Molekulargewichts der Aepfelsäure (= 134) die kurz geschmolzene Säureprobe A sowohl im Molekulargewicht, als auch in der specifischen Drehung und der Acidität der unveränderten *l*-Aepfelsäure sehr nahe steht, wogegen die am längsten geschmolzene Probe C am weitesten sich von derselben entfernt: in ihrem Titer zeigt sie deutlich eine Abnahme der Acidität, bezw. eine Abnahme wirksamer Carboxylgruppen (was der Annahme a), Bildung einer neuen Aepfelsäuremodification, strict widerspricht) und in ihrer Drehungsgrösse zeigte sie ein enormes Ansteigen der Linksdrehung. Beide Eigenschaften können wir ungezwungen mit der Anhydrisirung nach der obigen Gleichung in Einklang bringen, um so mehr, als jene dreibasische Anhydrosäure thatsächlich einen ähnlichen Titer und eine ähnliche hohe Linksdrehung besitzt. Die Probe B nimmt eine Mittelstellung zwischen A und C ein. — Es scheint mir daher vor der Hand kein zwingender Grund vorzuliegen, die oben aufgestellte Möglichkeit a) zur Erklärung der beschriebenen Eigenschaften geschmolzener Aepfelsäure beizubehalten, während durch die zweite Annahme b) diese Verhältnisse eine vollkommen befriedigende Deutung erhalten, ohne dass wir zu neuen Hypothesen unsere Zuflucht nehmen müssen.

Aus dem Dargelegten ergiebt sich nun, dass die wasserfreie Aepfelsäure, gemäss den Eingangs angeführten Extrapolationen und Analogien, thatsächlich als rechtsdrehend auftritt, wobei indessen die Einschränkung zu machen ist, dass diese Rechtsdrehung nur für bestimmte Temperaturen und nicht allgemein gilt, da andererseits für passend gewählte (höhere) Temperaturen auch Inactivität, sowie Linksdrehung erzielt werden können. Es kommt daher der Rechtsdrehung nicht die Bedeutung einer besonders charakteristischen Eigenschaft der Aepfelsäure zu; wollte man daher die erzielten Drehungen der freien Aepfelsäure verwenden, um eindeutig den optischen Charakter, bezw. die optische Bezeichnung der gewöhnlichen Aepfelsäure festzulegen, so müsste man — willkürlich und ohne Begründung — einer bestimmten Temperaturgrenze und der dabei auftretenden Drehung den Vorzug vor den anderen einräumen. Keinesfalls dürfen wir aus der constatirten Rechtsdrehung der freien Aepfelsäure die Nothwendigkeit oder Berechtigung zu einer Zeichenänderung dieser seit Pasteur als *l*-Aepfelsäure bezeichneten Verbindung ableiten, da dann gleichzeitig drei Bezeichnungen als gleichberechtigt in Frage kommen: als *l*-, als *i*- und als *d*-Aepfelsäure.

Das oben aufgestellte, an sich richtige Princip — die Ermittelung des optischen Charakters einer Verbindung nur auf Grund des optischen Verhaltens der freien Verbindung zu bewerkstelligen — versagt daher bei der gewöhnlichen Aepfelsäure. Nunmehr erschien es als nicht

unwahrscheinlich, dass wir zu einfacheren optischen Verhältnissen gelangen würden, wenn wir die Aepfelsäure in sogen. indifferenten organischen Lösungsmitteln polarimetrisch untersuchten. Bisher lagen nur vereinzelte Angaben über die Beeinflussung der Rotation der Aepfelsäure durch organische Lösungsmittel vor; so haben Guye und ich[1]) Aceton und Methylalkohol, Nasini und Gennari[2]) Aceton und mehrere Alkohole in ihrer Rolle auf die Drehungsrichtung und Drehungsgrösse der Aepfelsäure untersucht; hierbei ergab sich, dass verdünnte bis mässig concentrirte Lösungen durchweg linksdrehend sind. Um nun nachzusehen, wieweit diese Linksdrehung von der Natur der Lösungsmittel abhängig, d. h. ob sie für alle Lösungsmittel gültig ist, wurden die nachfolgenden Lösungen untersucht.

I. In Benzylalkohol.

$t = 18^0$, $c = 12$, $l = 2$ dm.

$\alpha_r = +0.65^0$; $\alpha_D = +0.96^0$; $\alpha_{gr} = +1.32^0$; $\alpha_{hlbl} = +1.85^0$;
$[\alpha]_r = +2.7^0$; $[\alpha]_D = +4.0^0$; $[\alpha]_{gr} = +5.5^0$; $[\alpha]_{hlbl} = +7.7^0$;
$\alpha_{dbl} = +2.63^0$; $[\alpha]_{dbl} = +11.0^0$.

Dispersionscoëfficienten:

$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1$; $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.5$; $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 2.0$; $\frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 2.85$; $\frac{[\alpha]_{dbl}}{[\alpha]_r} = 4.1$.

Wir erkennen, dass im Gegensatz zu den Fettalkoholen der Benzylalkohol der *l*-Aepfelsäure eine erhebliche Rechtsdrehung ertheilt, wobei ganz abnorme Dispersionscoëfficienten auftreten.

II. In Benzylalkohol + Benzol (1 Vol. auf 1 Vol.).

$t = 18^0$, $c = 6$, $l = 2$ dm.

$\alpha_r = +0.16^0$; $\alpha_D = +0.39^0$; $\alpha_{gr} = +0.57^0$; $\alpha_{hlbl} = +0.81^0$;
$[\alpha]_r = +1.3^0$; $[\alpha]_D = +3.25^0$; $[\alpha]_{gr} = +4.75^0$; $[\alpha]_{hlbl} = +6.75^0$;
$\alpha_{dbl} = +1.16^0$; $[\alpha]_{dbl} = +9.7^0$.

Dispersionscoëfficienten:

$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1$; $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 2.5$; $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 3.7$; $\frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 5.2$; $\frac{[\alpha]_{dbl}}{[\alpha]_r} = 7.5$.

Auch in dem Gemisch von Benzylalkohol und Benzol tritt, trotz Verminderung der Concentration, die Aepfelsäure als eine rechtsdrehende Substanz mit ganz ungewöhnlicher Rotationsdispersion auf.

III. In Benzylalkohol + Schwefelkohlenstoff (60 Vol. $C_6H_5.CH_2.OH$ + 40 Vol. CS_2).

$t = 18^0$, $c = 4.8$, $l = 200$ mm.

$\alpha_r = +0.17^0$; $\alpha_D = +0.33^0$; $\alpha_{gr} = +0.42^0$; $\alpha_{hlbl} = +0.62^0$;
$[\alpha]_r = +1.8^0$; $[\alpha]_D = +3.4^0$; $[\alpha]_{gr} = +4.4^0$; $[\alpha]_{hlbl} = +6.5^0$;
$\alpha_{dbl} = +0.82^0$; $[\alpha]_{dbl} = +8.5^0$.

[1]) Walden, diese Berichte 29, 137 u. a.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 19, 117.

Dispersionscoëfficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1;\ \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.9;\ \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 2.5;\ \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 3.6;\ \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 4.8.$$

Wiederum nahmen wir eine Rechtsdrehung wahr, trotzdem die Concentration noch weiter herabgegangen ist, und auch dieses Gemisch besitzt eine abnorme Rotationsdispersion.

IV. In Ameisensäure (krystall.).

1. $t = 18^0$, $c = 7.66$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -0.28^0$; $\alpha_D = -0.35^0$; $\alpha_{gr} = -0.40^0$; $\alpha_{hbl} = -0.45^0$.
$[\alpha]_r = -3.70^0$; $[\alpha]_D = -4.6^0$; $[\alpha]_{gr} = -5.2^0$; $[\alpha]_{hbl} = -5.9^0$.

2. $t = 18^0$, $c = 38.3$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -0.30^0$; $\alpha_D = -0.29^0$; $\alpha_{gr} = -0.15^0$; $\alpha_{hbl} = +0.25^0$.
$[\alpha]_r = -0.8^0$; $[\alpha]_D = -0.75^0$; $[\alpha]_{gr} = -0.4^0$; $[\alpha]_{hbl} = +0.6^0$.

$t = 0^0$, $c = 38.3$, $l = 100$.

$\alpha_D = +0.42^0$; $[\alpha]_D = +1.1^0$.

Während in verdünnter Ameisensäurelösung die Aepfelsäure Linksdrehung für alle Strahlen aufweist, zeigt die concentrirte Lösung ein abweichendes Verhalten: bei Zimmertemperatur hat sie z. B. für das Natriumlicht eine schwache Linksdrehung, welche bei 0^0 jedoch sich in eine geringe Rechtsdrehung umkehrt.

V. In Aceton.

a) $t = 18^0$, $c = 23.7$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -1.18^0$; $\alpha_D = -1.43^0$; $\alpha_{gr} = -1.68^0$; $\alpha_{hbl} = -1.77^0$.
$[\alpha]_r = -5.0^0$; $[\alpha]_D = -6.0^0$; $[\alpha]_{gr} = -7.1^0$; $[\alpha]_{hbl} = -7.5^0$.

Rotationsdispersion:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1;\ \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.2;\ \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.42;\ \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 1.50.$$

b) $t = 0^0$, $c = 23.7$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -1.09^0$; $\alpha_D = -1.30^0$; $\alpha_{gr} = -1.60^0$; $\alpha_{hbl} = -1.65^0$.
$[\alpha]_r = -4.60^0$; $[\alpha]_D = -5.5^0$; $[\alpha]_{gr} = -6.7^0$; $[\alpha]_{hbl} = -7.0^0$.

Dispersionscoëfficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1;\ \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.2;\ \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.45;\ \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 1.52.$$

VI. In Aceton + Benzol (60 Volumtheile Aceton + 40 Volumtheile Benzol).

$t = 18^0$, $c = 9.44$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -0.38^0$; $\alpha_D = -0.39^0$; $\alpha_{gr} = -0.39^0$; $\alpha_{hbl} = -0.40^0$.
$[\alpha]_r = -4.0^0$; $[\alpha]_D = -4.1^0$; $[\alpha]_{gr} = -4.1^0$; $[\alpha]_{hbl} = -4.2^0$.

Dispersionscoëfficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1 = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 1.$$

Der Zusatz von Benzol zu der Acetonlösung bewirkt sowohl Abnahme in der Drehungsgrösse, als auch gleiche Drehung für alle Strahlen, also vollkommenen Achromatismus, eine Erscheinung, die zuerst Nasini und Gennari (l. c.) für c = 8.48 in wässriger Lösung der Aepfelsäure beobachteten.

Das gleiche Phänomen zeigen die nachstehenden Lösungen:

VII. In Phenylmethylketon (Hypnon-Merck).

t = 18°, c = 5, l = 100 mm.

$\alpha_r = -0.18°$; $\alpha_D = -0.20°$; $\alpha_{gr} = -0.20°$; $\alpha_{hibl} = -0.23°$.
$[\alpha]_r = -3.6°$; $[\alpha]_D = -4.0°$; $[\alpha]_{gr} = -4.0°$; $[\alpha]_{hibl} = -4.6°$.

VIII. In Phenylmethylketon (50 ccm) + Paraldehyd (50 ccm).

c = 5, l = 100 mm.

$\alpha_r = -0.15°$; $\alpha_D = -0.15°$; $\alpha_{gr} = -0.15°$; $\alpha_{hibl} = -0.15°$.
$[\alpha]_r = -3.0°$; $[\alpha]_D = -3.0°$; $[\alpha]_{gr} = -3.0°$; $[\alpha]_{hibl} = -3.0°$.

Anders sind die Verhältnisse in den folgenden Solventien.

IX. In Aceton (1 Vol.) + Isobutylalkohol (1 Vol.).

a) t = 18°, c = 11.8, l = 100 mm.

$\alpha_r = -0.68°$; $\alpha_D = -0.78°$; $\alpha_{gr} = -0.87°$; $\alpha_{hibl} = -1.05°$.
$[\alpha]_r = -5.8°$; $[\alpha]_D = -6.6°$; $[\alpha]_{gr} = -7.4°$; $[\alpha]_{hibl} = -8.9°$.

$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1$; $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.14$; $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.28$; $\frac{[\alpha]_{hibl}}{[\alpha]_r} = 1.5$.

b) t = 18°, c = 5, l = 200 mm.

$\alpha_r = -0.62°$; $\alpha_D = -0.63°$; $\alpha_{gr} = -0.84°$; $\alpha_{hibl} = -0.85°$;
$[\alpha]_r = -6.2°$; $[\alpha]_D = -6.3°$; $[\alpha]_{gr} = -8.4°$; $[\alpha]_{hibl} = -8.5°$;
$\alpha_{dbl} = -0.86°$; $[\alpha]_{dbl} = -8.6°$.

Dispersionscoëfficienten:

$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1$; $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1$; $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.35$; $\frac{[\alpha]_{hibl}}{[\alpha]_r} = 1.37$; $\frac{[\alpha]_{dbl}}{[\alpha]_r} = 1.38$.

Auffallend gestalten sich für diese Lösungsgemische die Dispersionscoëfficienten; aus dem nachstehenden Beispiel erkennen wir, dass die Ursache dieser Anomalien in der Anwesenheit des Isobutylalkohols zu suchen ist. Diese Lösungen sind noch andererseits bemerkenswerth durch den Umstand, dass in den Gemischen zweier Lösungsmittel die Activität grösser sein kann, als bei gleicher Concentration in jedem Lösungsmittel getrennt.

X. In Isobutylalkohol.

t = 18°, c = 10, l = 100 mm.

$\alpha_r = -0.32°$; $\alpha_D = -0.37°$; $\alpha_{gr} = -0.41°$; $\alpha_{hibl} = -0.44°$;
$[\alpha]_r = -3.2°$; $[\alpha]_D = -3.7°$; $[\alpha]_{gr} = -4.1°$; $[\alpha]_{hibl} = -4.4°$;
$\alpha_{dbl} = -0.50°$; $[\alpha]_{dbl} = -5.0°$.

Dispersionscoëfficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.16; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.30; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 1.37; \quad \frac{[\alpha]_{dbl}}{[\alpha]_r} = 1.56.$$

XI. In Ameisensäure + Essigsäureäthylester (1 : 1).

$t = 18^0$, $c = 9.58$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -0.72^0$; $\alpha_D = -0.85^0$; $\alpha_{gr} = -1.00^0$; $\alpha_{hlbl} = -1.15^0$.

$[\alpha]_r = -7.5^0$; $[\alpha]_D = -8.9^0$; $[\alpha]_{gr} = -10.4^0$; $[\alpha]_{hlbl} = -12.0^0$.

Dispersionscoëfficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.19; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.39; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 1.6.$$

Der Zusatz von Essigester zu der Ameisensäurelösung (vgl. IV) hat die Drehungsgrösse um das Doppelte erhöht.

XII. In Aceton + Acetaldehyd (käufl.) (1 Vol. + 1 Vol.).

$t = 18^0$, $c = 11.8$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -1.55^0$; $\alpha_D = -2.08^0$; $\alpha_{gr} = -2.70^0$; $\alpha_{hlbl} = -3.25^0$.

$[\alpha]_r = -13.1^0$; $[\alpha]_D = -17.62^0$; $[\alpha]_{gr} = -22.9^0$; $[\alpha]_{hlbl} = -27.5^0$.

Dispersionscoëfficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.35; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.75; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 2.1.$$

Die Drehungsgrösse in Acetonlösungen hat durch Zusatz von Acetaldehyd eine sehr starke Steigerung erfahren und die Dispersionscoëfficienten erscheinen weitgehend verändert (vergl. Tab. V).

XIII. In Acetaldehyd.

$t = 18^0$, $c = 4$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -0.95^0$; $\alpha_D = -1.15^0$; $\alpha_{gr} = -1.30^0$; $\alpha_{hlbl} = -1.55^0$.

$[\alpha]_r = -23.7^0$; $[\alpha]_D = -28.7^0$; $[\alpha]_{gr} = -32.5^0$; $[\alpha]_{hlbl} = -38.7^0$.

Dispersionscoëfficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.21; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_{gr}} = 1.33; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 1.63.$$

In Acetaldehydlösung erreichen die Werthe für die Linksdrehung ihren höchsten Werth; dass dieses dem specifischen Charakter des Acetaldehyds und nicht den Aldehyden überhaupt zukommt, erwiesen Parallelversuche mit Benzaldehyd, in welchen für $c = 5$, $l = 100$ mm

$$\alpha_D = -0.25^0, \quad [\alpha]_D = -5.0^0$$

erhalten wurde.

Diese enorme Steigerung der Drehungsgrösse wird noch übertroffen durch das Pyridin als Lösungsmittel.

XIV. In Pyridin.

$t = 18^0$, $c = 5$, $l = 100$ mm.

$\alpha_r = -1.15^0$; $\alpha_D = -1.50^0$; $\alpha_{gr} = -1.80^0$.

$[\alpha]_r = -23.0^0$; $[\alpha]_D = -38.0^0$; $[\alpha]_{gr} = -36.0^0$.

Dispersionscoëfficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.3; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.57.$$

Es sei noch bemerkt, dass bei mehrwöchentlichem Stehenlassen der Lösung die Drehung keinerlei Aenderung aufwies, demnach allmählich verlaufende, chemische Wechselwirkungen zwischen dem activen Körper und dem Lösungsmittel ausgeschlossen sind; trotzdem können (im Fall XIII und XIV) gleich zu Beginn chemische Processe stattgefunden haben, wodurch die hohen Werthe bewirkt sein könnten.

Wenn wir nunmehr die obigen experimentellen Daten in I bis XIV auf ihre Bedeutung für die Ableitung der wahren Drehungsrichtung der gewöhnlichen Aepfelsäure hin prüfen, so muss ohne Weiteres eingestanden werden, dass hieraus ein eindeutiger Schluss nicht möglich ist; ein flüchtiger Blick auf die verschiedenen Werthe für die specifische Drehung in den mannigfachen Lösungsmitteln belehrt uns, dass wir mit überaus complicirten Erscheinungen zu rechnen haben, indem die specifische Rotation z. B. für die D-Linie von $[\alpha]_D = 4.0^0$ bis -0.75^0 bis -30.0^0 schwankt. Wir finden also auch für die Lösungen der Aepfelsäure in organischen Solventien dieselben Mannigfaltigkeiten, dieselben stetigen Uebergänge von der Rechtsdrehung durch Inactivität zur Linksdrehung, wie wir sie für die freie Säure oben constatirt hatten. Trotz alledem glaube ich aber, dass wir den wahren optischen Charakter der gewöhnlichen Aepfelsäure mit genügender Sicherheit ermitteln können, wenn wir statt des eben discutirten directen Weges den indirecten Weg einschlagen. Vergegenwärtigen wir uns, dass 1. das Aepfelsäureion, $\begin{matrix}CH(OH).COO\\ CH_2.COO\end{matrix}(--)$, eine erhebliche Linksdrehung besitzt ($[\alpha]_D = -14$ bis -11^0)[1]), dass 2. die Aepfelsäureester, $\begin{matrix}CH(OH).COOR\\ CH_2.COOR\end{matrix}$ (R = CH_3 usw.), ebenfalls eine starke und um die Werthe $[\alpha]_D = -7$ bis -12^0 schwankende Linksdrehung aufweisen[2]), wobei[3]) den Estern die monomolekulare Formel zukommt[3]), — so werden wir wohl nicht fehlgehen, wenn wir a) der zwischen 1. und 2. sich einordnenden Aepfelsäuremolekel, $\begin{matrix}CH(OH).COOH\\ CH_2.COOH\end{matrix}$, ebenfalls eine Linksdrehung zuschreiben, bezw. b) für die freie Aepfelsäuremolekel einen Werth fordern, der zwischen

[1]) Schneider, l. c., cf. auch van't Hoff, Lagerung im Raume, 103f.
[2]) Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 17. 248.
[3]) Guye u. Jordan, Compt. rend. 122, 883; cf. auch über Weinsäureester, Compt. rend. 118. 917, u. Freundler, Thèse p. 95 (1874).

dem des Ions und dem der Ester liegen muss, also etwa $[\alpha]_D = -10^0$. — Wenn wir das soeben entwickelte Princip als berechtigt annehmen und auch auf andere Säuren übertragen, für welche durch ähnliche Umstände wie bei der Aepfelsäure eine directe Ermittelung des Rotationssinnes unmöglich gemacht wird, so wären z. B. für folgende Säuren Aenderungen in der optischen Charakterisirung nothwendig:

1. Die Fleischmilchsäure liefert a) linksdrehende Ester, und b) ihr Ion besitzt Linksdrehung, — demnach müsste die Säure als *l*-Milchsäure bezeichnet werden und ihr optischer, durch Spaltung der Gährungsmilchsäure erhältlicher Antipode als *d*-Milchsäure figuriren; thatsächlich ist für die Fleischmilchsäure die Bezeichnung als *d*-Milchsäure üblich[1]);

2. Die gleiche Aenderung der Bezeichnung wäre für die verschiedenen, optisch-activen Glycerinsäuren erforderlich: Die mit *d*-Glycerinsäure bezeichnete Verbindung[1]) besitzt a) nur linksdrehende Ester und b) ein linksdrehendes Ion, demnach sollten wir sie als *l*-Glycerinsäure auffassen. Andererseits sei betont, dass das oben aufgestellte Princip für die optische Charakterisirung von Säuren gestützt wird, bezw. im Einklang steht mit zahlreichen Säuretypen, so z. B. *l*-Mandelsäure (Ion und Ester linksdrehend), *d*- und *l*-Methoxy- und Aethoxy-Bernsteinsäuren, die activen Chlorbernsteinsäuren, die Weinsäuren, *l*-Chinasäure, Camphersäuren, *d*-Valeriansäure (u. a.).

Was nun die Frage nach den Ursachen für die grossen Mannigfaltigkeiten in dem Sinn und der Grösse der Rotation der Aepfelsäure betrifft, so enthalte ich mich vor der Hand einer Darlegung meiner Anschauungen hierüber, indem ich in einer ausführlichen Arbeit über die optischen Eigenschaften der Aepfelsäureester auf diese Probleme zurückkommen werde. Unter Bezugnahme auf die Eingangs citirten Anschauungen früherer Forscher sei bemerkt, dass die Bremer'sche Annahme von Hydraten der Aepfelsäure, welche die Ursache der Linksdrehung sein sollten, wohl ohne Weiteres zu verlassen wäre, da im entgegengesetzten Fall wir dann auch für all' die anderen, zahlreichen, organischen Lösungsmittel, in denen die Vogelbeeren-Aepfelsäure linksdrehend ist, solche Alkohol-, Säure-, Ester- und andere Verbindungen — ähnlich den Hydraten — anzunehmen gezwungen sein würden, was jedoch wohl wenig Anklang finden dürfte, — mit demselben Recht könnte man das Umgekehrte voraussetzen, indem man eine Anhydrisirung der *l*-Aepfelsäure als Ursache für die Linksdrehung annimmt, da gerade die Anhydroäpfelsäuren ausgesprochen und stark linksdrehend sind. Die Ansichten von Nasini und

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen 469, 475 (1898).

Gennari, sowie von Landolt müssen dahin eingeschränkt werden, dass die freie Aepfelsäure nicht unbedingt linksdrehend, bezw. nur in bestimmten Temperaturgrenzen linksdrehend ist, indem sie ebensowohl auch Rechtsdrehung, als Inactivität besitzt. Es hat sich ferner herausgestellt, dass die Vogelbeerensäure in einer grossen Zahl organischer Medien löslich ist, wobei diese Lösungen — neben Rechtsdrehung — in der Mehrzahl der Fälle Linksdrehung aufweisen, was mit der Drehungsrichtung der Ester, Salze, Amide übereinstimmt: auf Grund dieser Thatsachen und darauf basirender Ueberzeugungen haben wir die freie (monomolekulare) Vogelbeeren-Aepfelsäure als eine linksdrehende Substanz hinstellen können. Schliesslich sei noch erwähnt, dass diese *l*-Aepfelsäure beim Schmelzen je nach der Dauer des Schmelzens mehr oder weniger tiefgehende Veränderungen erleidet, die sich in dem optischen Drehungsvermögen deutlich wiederspiegeln, — diese Vorgänge beruhen jedoch nicht in einer stereochemischen Umgruppirung und nicht auf der Bildung einer neuen Aepfelsäuremodification, sondern lassen sich auf eine beginnende Anhydrisirung der *l*-Aepfelsäure zurückführen.

Riga, September 1899.

437. P. Walden: Ueber ein neues, anorganisches, ionisirendes Lösungsmittel.

(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Die nachstehende Mittheilung stellt einen vorläufigen Bericht über eine umfassende experimentelle Untersuchung des flüssigen Schwefeldioxyds dar, welche in meinem Laboratorium unternommen worden ist. Als äussere Veranlassung zu dieser umfangreichen Serie von Studien diente das Bestreben, die alle Gebiete der Chemie befruchtende Lehre von der elektrolytischen Dissociation — ausser an wässrigen Lösungen — auch in anderen, einfach gebauten, leicht zugänglichen, anorganischen Lösungsmitteln zu verfolgen, um hierdurch weiteres Beweismaterial für diese Lehre zu erbringen, bezw. im umgekehrten Fall, die anders gearteten Regelmässigkeiten in dem neuen Lösungsmittel zu Einschränkungen oder Erweiterungen der in wässrigen Lösungen festgestellten Beziehungen zu verwenden. Die bisher bekannte Zahl solcher anorganischer Ionisirungsmittel ist eine überaus beschränkte, indem nur die von Bouty entdeckte Salpetersäure, HNO_3, und das durch Cardy und durch J. Schroeder neuerdings entdeckte, flüssige Ammoniak, NH_3, hierbei in Frage kommen. Praktisch dürfte jedoch nur das letztere neue Ionisirungsmittel von

Bedeutung werden, um so mehr, als die ausführlichen Voruntersuchungen von Franklin und Kraus zu interessanten und unerwarteten Resultaten geführt haben. Während jedoch das flüssige Ammoniak die grosse und bedeutungsvolle Klasse der Säuren aus der Reihe der Untersuchungsobjecte ausschliesst, galt es mir, ein ionisirendes Solvens zu finden, das neben den Salzen auch die Säuren ohne chemische Einwirkung zu lösen und event. zu dissociiren im Stande wäre. Ein solches Medium ist in dem flüssigen Schwefeldioxyd entdeckt worden: 1. dieser Körper besitzt eine bisher nicht gekannte Lösungskraft für die mannigfachsten Stoffe, sowohl anorganische, als auch organische, 2. in diesen Lösungen, die oft charakteristische Färbungen aufweisen, obwohl das Solvens, wie auch der gelöste Stoff farblos sind, treten chemische Umsetzungen mit Leichtigkeit ein, was darauf hindeutet, dass die gelösten und zur Wechselwirkung gebrachten Körper im Zustande der elektrolytischen Dissociation sich befinden, 3. diese elektrolytische Dissociation wurde alsdann thatsächtich durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt gefunden, wobei sich ergab, dass die gemessenen einfachen Salze nicht nur gute Elektrolyte sind, sondern in zahlreichen Fällen sogar besser leitend befunden wurden, als in wässrigen Lösungen; 4. galt es, den Dissociationsgrad der studirten Elektrolyte auch nach den anderen üblichen (osmotischen) Methoden zu controlliren, wobei die Methode der Siedepunktserhöhung (in der Landsberger-Walker'schen Ausarbeitung) zur Verwendung kam, hierbei ergaben sich jedoch Verhältnisse, wie sie auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit und in Analogie mit den wässrigen Lösungen nicht vorhergesehen werden konnten. Diese neuen Befunde erheischen nun eine weitere, eingehende, chemische und physikalische Untersuchung des neuen Ionisirungsmittels, um zu ermitteln, ob das Lösungsmittel nicht chemisch auf den gelösten Stoff einwirkt, d. h. eine neue Klasse von complexen Schwefligsäure-Verbindungen der einfachen Salze KJ, RbJ, NaJ u. s. w. entstehen lässt, und ferner, ob nicht in diesem neuen Lösungsmittel polymere Ionen ihre Entstehung nehmen.

Schwefeldioyd als Lösungsmittel. So spärlich die bisherigen Angaben über die Rolle des flüssigen Schwefeldioxyds als Lösungsmittel sind[1]), so umfangreich ist thatsächlich die Schaar der Substanzen, welche von diesem Medium, oft in unbegrenzter Menge, aufgelöst werden. Hierbei tritt noch ein weiteres neues Moment hinzu, indem sehr viele Verbindungen — sowohl Salze, als auch ganz

[1]) Dammer, Anorgan. Chemie, Bd. I, 621, woselbst nur die Löslichkeit von P, S, J, Br, von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in flüssiger schwefliger Säure aufgeführt wird.

indifferente Stoffe (Kohlenwasserstoffe) — sich mit charakteristischer Farbe in dem flüssigen Schwefeldioxyd lösen. Nachstehend lasse ich die mannigfachsten Körperklassen in gedachter Beziehung folgen, um das soeben Behauptete zu belegen:

Anorganische Körper (Salze). Leicht löslich ist: Jodkalium (mit gelber Farbe), Natriumjodid (ebenfalls gelbe Lösung liefernd), Ammoniumjodid (gelb), Rubidiumjodid (gelb), Trimethylsulfinjodid (gelb), Tetramethylammoniumjodid (gelb), Tetraäthylammoniumjodid (gelb); Bromkalium (farblos), Rhodanammonium (farblos), Methylammoniumchlorid (farblos), Dimethylammoniumchlorid (farblos), Trimethylammoniumchlorid (farblos), Tetramethylammoniumchlorid (farblos); Tetramethylammoniumbromid (farblos), sublimirtes Ferrichlorid (gelbbraun), Cobaltrhodanid (blau).

Organische Körper. a) Kohlenwasserstoffe: Leicht löslich sind Benzol, Toluol, Triphenylmethan (sämmtlich farblose Lösungen gebend), Diphenyl (gelbe Lösung), Fluoren (gelbe Lösung), Phenanthren (gelbe Lösung), Naphtalin (grünlich-gelb), Nitrobenzol (grünlich), Limonen (gelb), Pinen (gelb); erheblich weniger löslich sind Anthracen (gelbe Lösung), β-Dibromnaphtalin (gelbliche Lösung); nahezu unlöslich: Ligroïn, Jodoform.

b) Alkohole u. anal.: Leicht löslich sind alle Fettalkohole (vom Methyl- bis Capryl-Alkohol hinauf), wobei farblose Lösungen entstehen, Benzylalkohol (farblose Lösung), Menthol (farblos), Borneol (farblos), o-Kresol (gelb), β-Naphtol (gelb), Hydrochinon (gelb), Pikrinsäure (farblos), Trinitroresorcin (gelblich), Phenol (gelb).

c) Säuren: löslich sind u. A. Chloressigsäure (farblos), Dichloressigsäure (farblos), α-Brombuttersäure (farblos), Benzoësäure (farblos), Salicylsäure (farblos), m-Oxybenzoësäure (farblos), β-Naphtoësäure (farblos), Brenzschleimsäure (farblos).

d) Ester: leicht löslich zu farblosen Lösungen sind Essigsäureäthylester, Bernsteinsäurediäthylester, Isopropylacetessigester, Fumarsäurediäthylester, Brommaleïnsäurediamylester, Zimmtsäurediäthylester, Aepfelsäuredimethylester, Mandelsäurediäthylester, Essigsäurebornylester; mit gelber Farbe löste sich Ricinölsäurepropylester.

e) Basen und basische Verbindungen: leicht löslich sind Diäthylamin (gelb), Anilin (gelbe Lösung), Diphenylamin (blutrothe Lösung), Benzylamin (gelbe Lösung), p-Toluidin (gelb), α-Naphtylamin (blutroth), β-Naphtylamin (orange), Phenyl-β-naphtylamin (blutroth), Benzidin (orange), Chrysanilin (orange), Carbazol (gelb), Chinolin und Pyridin (gelb), Acetanilid (farblos), Formamid (gelb), Acetnaphtalid (gelb).

Die verschiedenen Färbungen scheinbar indifferenter und analog gebauter Stoffe könnten event. zur Lösung von Constitutionsfragen herangezogen werden, worüber ich weitere Untersuchungen mir vorbehalte.

Ueber einige Reactionen in flüssiger schwefliger Säure. Zur Illustration des gegenseitigen Verhaltens von Stoffen, die in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst sind, seien einige typische Beispiele hierhergesetzt. a) Wechselzersetzung von Neutralsalzen: die Schwefligsäurelösungen von Kaliumjodid und von Trimethylammonium-

chlorid wirken auf einander unter Ausscheidung von (unlöslichem) Kaliumchlorid ein: $\underset{\text{(löslich)}}{KJ} + \underset{\text{(löslich)}}{NH(CH_3)_3Cl} = \underset{\text{(Fällung)}}{KCl} + \underset{\text{(löslich)}}{NH(CH_3)_3J}$;

b) Umsetzung zwischen Neutralsalz und Säure: α-Bromisobuttersäure, in flüssiger schwefliger Säure gelöst, wurde mit der Lösung von Jodkalium zusammengebracht; es tritt eine Wechselwirkung unter Fällung von unlöslichem, bromisobuttersaurem Kalium ein:

$$KJ + (CH_3)_2CBr.COOH = \underset{\text{(unlöslich)}}{(CH_3)_2CBr.COOK} + HJ;$$

c) Farbenreactionen: Setzt man zu der verdünnten (gelben) Lösung des sublimirten Eisentrichlorids in flüssigem Schwefeldioxyd ein eLösung von Rhodanammonium, so tritt eine tiefblutrothe Färbung auf, wie sie in wässriger Lösung als charakteristische Reaction auf Ferriionen benutzt wird; die Lösung der Salicylsäure in schwefliger Säure liefert beim Versetzen mit der Lösung von Eisentrichlorid in schwefliger Säure eine violetbraune Färbung, die indessen verschieden ist von den in wässrigen Lösungen erhältlichen.

Elektrische Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem Schwefeldioxyd. Um die Rolle des flüssigen Schwefeldioxyds als Ionisirungsmittel an einigen Salztypen festzulegen, wurden die nachstehenden Verbindungen eingehend untersucht: Kaliumjodid. Natriumjodid, Ammoniumjodid, Rubidiumjodid, Trimethylsulfinjodid, Tetramethylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumjodid, Kaliumbromid, Kaliumrhodanid, Ammoniumrhodanid. In der folgenden tabellarischen Uebersicht sind die erhaltenen Daten zusammengestellt, wobei V = Volumen, in welchem ein Molekulargewicht in Grammen gelöst ist; μ bedeutet die molekulare elektrische Leitfähigkeit; die Temperatur ist diejenige des schmelzenden Eises (= 0°).

I. KJ		II. NaJ		III. NH_4J		IV. RbJ	
V	μ	V	μ	V	μ	V	μ
15.3	44.5	18.6	30.2	20.3	36.3	25.1	43.5
24.3	45.0	37.7	32.6	30.2	37.6	50.7	50.4
36.9	49.7	60.0	35.1	54.8	43.5	94.8	58.2
				91.5	49.2	132	63.8
						173	68.3

V. $S(CH_3)_3J$		VI. $N(CH_3)_4J$		VII. $N(C_2H_5)_4J$		VIII. KBr	
V	μ	V	μ	V	μ	V	μ
30.5	98.3	14.2	81.4	20.8	98.8	14.6	30.9
54.6	105.5	31.3	83.2	43.7	104.3	29.4	30.5
100.6	115.7	50.4	89.3	91.5	112.9	38.6	31.7
144.0	124.5	79.1	94.0	135.9	121.9	50.2	33.2
194.5	133.3	98.4	97.9	181.1	126.9	71.5	35.4

IX. KCNS		X. NH_4CNS	
V	μ	V	μ
10.4	17.4	17.4	8.62
22.2	17.8	27.5	8.61
36.8	19.2	42.7	9.07
53.9	20.9	66.8	10.1
73.0	22.9	—	—

Ausserdem wurde noch Jodkalium bis zu hohen Verdünnungen hinauf studirt.

XI. Jodkalium KJ								
V	42.0	108.9	134.3	197.6	314.8	456.7	592.1	760
μ	52.6	62.5	64.3	71.5	79.3	88.4	94.3	99.0

Zum Vergleich der in den Tabellen I bis XI niedergelegten Werthe mit den Leitfähigkeiten derselben Salze in wässrigen Lösungen mussten — da in der Literatur die Angaben über Messungen bei 0° fehlen — die 10 angeführten Salze hierauf bezüglich untersucht werden; $t = 0°$, d. h. die Temperatur des schmelzendes Eisbades.

XII. KJ		XIII. NaJ		XIV. NH_4J		XV. RbJ	
V	μ	V	μ	V	μ	V	μ
25.3	73.08	16	57.3	16	69.95	16	70.9
50.6	79.0	32	58.9	32	71.83	32	74.6
75.9	81.9	64	60.2	64	73.89	64	76.5
				128	75.28	128	78.4
						256	80.2
						512	80.6
						1024	82.3

XVI. $S(CH_3)_3J$		XVII. $N(CH_3)_4J$		XVIII. $N(C_4H_5)_4J$		XIX. KCNS	
V	μ	V	μ	V	μ	V	μ
32	70.88	16	51.02	16	43.11	16	64.40
64	74.46	32	54.81	32	47.74	32	66.36
28	78.52	64	57.12	64	50.14	64	68.08
56	79.93	128	58.12	128	51.58	128	69.42
		512	61.11	512	54.01		
		1024	62.56	1024	54.81		

Wie aus der Gegenüberstellung der Daten für die elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd und in Wasser (in gleicher Weise für die gleichen Salze bei 0° ermittelt) sich ohne Weiteres ergiebt, besitzen 1. die Salze im ersteren Lösungsmittel durchgehends eine erhebliche Leitfähigkeit, sodass das Schwefeldioxyd als ein gutes Ionisirungsmittel aufzufassen ist, 2. weisen etliche Salze sogar eine grössere Leitfähigkeit auf, als für dieselbe Concentration in Wasser ermittelt worden ist, 3. die verschiedenen (dabei aber ganz analog constituirten) Salze weisen mit zunehmender Verdünnung ein verschiedenes Verhalten in Bezug auf das Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit auf. Das grösste Anwachsen zeigen die Jodide, das geringste die Rhodanide, wobei die Jodide — in schwefliger Säure gelöst — eine viel stärkere Leitfähigkeitszunahme zeigen, als in Wasser gemessen; 4. während in wässrigen Lösungen die Salze des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums (bei gleichem negativem Ion) nahezu die gleiche Leitfähigkeit für gleiche Concentration besitzen, finden in Schwefeldioxyd abweichende Beziehungen statt, indem das Ammoniumsalz schlechter leitet, als das Kalium- oder Rubidium-Salz; 5. während in Wasser mit zunehmender Complexität des (positiven) Ions, z. B. $NH_4 : N(CH_3)_4 : N(C_2H_5)_4$, die Leitfähigkeit abnimmt (vergl. XIV, XVII, XVIII), beobachten wir in Schwefeldioxyd gerade die umgekehrte Beziehung (vergl. III, VI, VII); 6. während in wässriger Lösung die Leitfähigkeitszunahme Δ zwischen $V_{512}-V_{16}$ um den Werth 10 schwankt, beträgt dieselbe Grösse in flüssigem Schwefeldioxyd z. B. für Jodkalium $\Delta = \mu_{700} - \mu_{15.3} = 99.0 - 44.5 = 45.5$; hieraus folgt, dass in beiden Ionisirungsmitteln die gleichen Salze für gleiche Concentrationen einen verschiedenen Dissociationsgrad besitzen müssen, andererseits folgt 7., dass in Schwefeldioxyd auch die Ionengeschwindigkeit eine verschiedene ist (vergl. KJ, bezw. RbJ, das nahezu gleich leitet; in SO_2 und in H_2O, XI und XV; ferner XVII, XVIII, XVI und VI, VII, V).

Diese abweichenden Verhältnisse legten es nahe, den Dissociationsgrad der studirten Salze in Schwefeldioxyd auch auf einem anderen Wege zu ermitteln; zu diesem Zweck wurden Molekulargewichtsbestimmungen der Körper nach der Siedemethode angestellt, wobei das Landsberger-Walker'sche Verfahren angewendet wurde.

Molekulargewichtsbestimmungen in flüssigem Schwefeldioxyd.

Da das flüssige Schwefeldioxyd bisher nicht als Lösungsmittel zu Siedepunktsermittelungen gedient hat, so existiren naturgemäss keinerlei Angaben über die Grösse der molekularen Siedepunktserhöhung E.

In Folge dessen musste dieselbe ermittelt werden, was geschehen konnte[1]) auf Grund der van't Hoff-Beermann'schen Formel[2]) $E = \frac{0.02\,T^2}{W}$, worin T = absolute Siedetemperatur = (273° — 10°) = 263°, W = latente Verdampfungswärme = 92.09; hieraus errechnet sich für E = molekulare Siedepunktserhöhung = 15.02. Derselbe Werth für E wurde 2. experimentell ermittelt bezw. bestätigt durch die Beobachtungen an Naphtalin, Toluol und Acetanilid (s. u.). Bei den nachfolgenden Messungen wurde das Molekulargewicht M auf Grund der Walker'schen Formel berechnet:

$$M = \frac{\text{Constante} \times \text{Substanzmenge}}{\text{Spec. Gew. d. Lösungsmittels} \times \text{Vol. d. Lösung} \times \text{Siedepunktserhöhung}}.$$

Das spec. Gewicht des Lösungsmittels, d. h. des flüssigen Schwefeldioxyds[3]), beträgt beim Siedepunkt (— 10°) s = 1.460; g bedeute die Substanzmenge, v = Volum der Lösung in ccm; ϑ = Siedepunktserhöhung in C.-Graden, V = Anzahl Liter, in welchen 1 Mol. gelöst ist.

1. Naphtalin, $C_{10}H_8$, M = 128.

V	g	v	ϑ	$M_{gef.}$
3.47	0.645	17.5	0.31°	122.3
—	1.227	19.4	0.505	129
1.17	1.227	11.2	0.870	129.

2. Toluol, $C_6H_5.CH_3$, M = 92.

—	0.872	15.0	0.62	96
—	1.892	15.5	1.43	88
1.77	0.872	16.8	0.61	88
—	1.744	16.9	1.215	87.4
0.464	3.488	17.6	2.45	83.2.

3. Acetanilid, M = 135.

g	v	ϑ	$M_{beob.}$
1.555 g	14.7 ccm	0.79°	137.7
1.555 »	11.7 »	1.01°	135.

Hiernach zeigen die untersuchten drei Nichtelektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd ein bei wechselnder Verdünnung nahezu gleichbleibendes Molekulargewicht und die molekulare Siedepunktserhöhung ergiebt sich = 15.0. — Unter Zugrundelegung dieser Constante wurden nun für die oben gemessenen Elektrolyte die nachstehenden sonderbaren Resultate erzielt.

---

[1]) Walker-Lumsden, Journ. Chem. Soc. 73, 502 (1898).
[2]) van't Hoff, Vorlesungen II, 48 (1899).
[3]) Lange, Chem. Centralblatt 1899, I, 914.

4. Kaliumjodid, KJ, M = 166.

V	g	v	ϑ	$M_{beob.}$
	0.52	14.6	0.12°	311
3.28	0.95	13.9	0.15°	348
1.36	1.416	11.6	0.380	381
0.487	3.407	10.0	1.215	289
0.407	4.080	10.0	1.895	222
0.333	4.996	10.0	3.045	169.

5. Natriumjodid, NaJ, M = 150.

V	g	v	ϑ	$M_{beob.}$
2.53	1.020	17.2	0.23	265

6. Rubidiumjodid, RCJ, M = 212.

V	g	v	ϑ	$M_{beob.}$
1.88	1.536	10.0	0.42	376.

7. Ammoniumjodid, NH_4J, M = 145.

V	g	v	ϑ	$M_{beob.}$
1.07	1.451	10.7	0.405	345.

8. Kaliumrhodanid, KCNS, M = 97.

V	g	v	ϑ	$M_{beob.}$
0.682	1.549	10.9	0.66°	222
0.35	2.862	10.8	1.68	170
0.22	4.577	10.4	5.04	90.

9. Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$, M = 204.

V	g	g	ϑ	$M_{beob.}$
2.98	0.871	12.4	0.325	222
	1.884	12.0	0.840	192
	3.310	12.1	1.955	144
0.526	4.917	12.7	3.575	111.

10. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, M = 257.

V	g	v	ϑ	$M_{beob.}$
4.44	0.915	15.8	0.29	205
2.81	0.915	10.0	0.50	188.

11. Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, M = 201.

V	g	v	ϑ	$M_{beob.}$
1.676	1.643	13.7	0.80	154.

Wenn wir gemäss den Forderungen der Theorie der Lösungen die Messungen, welche sich auf hochconcentrirte Lösungen beziehen, als zu fehlerhaft aus der Discussion ausschliessen, wobei wir nur Concentrationen vergleichen wollen, für welche die Nichtelektro-

lyte nahezu constante Werthe für die Molekulargrösse ergaben (Concentration c = ca. 3 — 10 — 15 — 20), so erkennen wir ohne Weiteres, dass 1. ein Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen Elemente unter einander besteht, da z. B. die Salze 4—7 sich ganz anders in Bezug auf M verhalten, als die Salze 8—11, — die ersteren weisen das Doppelte gegenüber dem theoretischen Molekulargewicht auf, während die letzteren eine dem theoretischen Werth nahestehende Molekulargrösse besitzen —, hingegen 2. diese zweite Klasse der Elektrolyte sich ähnlich wie die Nichtelektrolyte verhält.

Wenn wir ferner uns des Umstandes erinnern, dass alle studirten Elektrolyte gute Leiter sind, demnach in den zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogenen Concentrationsintervallen in messbarer oder gar erheblicher Menge in elektrische Theilmoleküle gespalten sein müssen, so müssten wir in jedem Falle ein anderes Bild für den Gang und die Grösse des Molekulargewichts erwarten: für sämmtliche Salze musste M kleiner, als dem theoretischen Werth entsprechend erhalten werden, statt dessen haben wir in einzelnen Fällen diesen Werth bei sehr guten und mässigen Elektrolyten (z. B. 9 und 8, V und IX) gleich dem theoretischen ermittelt; ganz unerwartet ist jedoch die doppelte Molekulargrösse für die Elektrolyte 4—7, was ganz aus dem Rahmen des Geforderten herausfällt und nicht ohne Weiteres mit der üblichen Auffassung vereinbar ist.

Dieses nur kurz skizzirte Verhalten der Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd erfordert — wie schon Eingangs betont — ein aus dem ursprünglichen Arbeitsprogramm heraustretendes, umfassendes, sowohl die chemische als auch die physikalische Seite berücksichtigendes Studium; das Verhalten entspricht so wenig dem Gewohnten und Erwarteten, dass es als verfrüht erscheinen würde, wollten wir eine Erklärung der abnormen Thatsachen unternehmen. Ein Analogon finden die obigen Thatsachen einigermaassen in dem Verhalten der Elektrolyte in flüssigem Ammoniak; für dieses neue Ionisirungsmittel fanden Franklin und Kraus [1]) Verhältnisse, welche in bemerkenswerther Weise sich denen in flüssigem Schwefeldioxyd anschliessen.

Das Dargelegte fordert zu weiteren Versuchen heraus, welche auch bereits von mir unternommen worden sind; das Recht, diese Fragen in dem gedachten Sinne weiterführen zu können, soll durch die vorliegende vorläufige Mittheilung meinem Laboratorium gewahrt werden.

Meinem Mitarbeiter, Hrn. Assistent Dr. M. Centnerszwer, der mich in diesem neuen und mit experimentellen Schwierigkeiten

[1]) Americ. Chem. Journ. 20, 848 ff.

verknüpften Gebiet durch sein Geschick und seine Ausdauer erfolgreichst unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

Riga, Polytechnicum, im August 1899 [1]).

438. H. M. Gordin: Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloïde unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zu bestimmen.

(Eingegangen am 27. October.)

Die quantitative Bestimmung der Alkaloïde wartet noch immer auf eine Methode, die allgemein anwendbar wäre und Resultate von genügender Genauigkeit liefern würde. Wie Otto Linde[2]) unlängst in einer ausführlichen Arbeit gezeigt hat, sind viele der in Vorschlag gebrachten Methoden, weil sehr ungenau, zu verwerfen. In einzelnen Fällen giebt die Perjodidmethode[3]), die von mir und A. B. Prescott ausgearbeitet wurde, sehr brauchbare Resultate. In anderen, wieder nur einzelnen Fällen, in welchen die in Betracht kommenden Alkaloïde stark ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen, leistet die sogenannte alkalimetrische Methode, welche zuerst von Schlösing[4]) vorgeschlagen, späterhin von Beckurts und Holst[5]) erweitert und in den letzten Jahren besonders von C. C. Keller[6]) und Anderen ausgearbeitet worden ist, ziemlich gute Dienste. Das Princip dieser Methode besteht bekanntlich darin, dass man das zu bestimmende Alkaloïd in einem Ueberschusse eingestellter Salzsäure löst und den Ueberschuss der Säure durch eingestellte Kalilauge mit Hülfe eines passenden Indicators zurücktitrirt. Aber obwohl das Princip auf unanfechtbarer wissenschaftlicher Grundlage beruht, so leidet die Methode in der practischen Ausführung an grosser Undeutlichkeit der Endreaction. Abgesehen davon, dass in vielen Alkaloïdsalzen die Säure so schwach gebunden ist, dass dieselbe so reagirt, als ob sie frei wäre, sodass keiner der bisher vorgeschlagenen Indicatoren im Stande ist, die Endreaction deutlich zu zeigen, wird diese Methode ganz unbrauchbar, wenn die Alkaloïdlösung durch die Anwesenheit geringer Mengen fremder Stoffe, die den Pflanzenbasen oft sehr hartnäckig anhaften, gefärbt ist. In diesem Falle kann von einer genauen Beobachtung

[1]) Vorliegende Arbeit wurde von mir am 9. September 1899 auf der Sitzung der St. Petersburger physico-chemischen Gesellschaft vorgetragen.

[2]) Arch. d. Pharm. 1899, 172—185; 401—403.

[3]) Journ. Am. Chem. Soc. 1898, 722.

[4]) Ann. Chim. Phys. [3] (1847), 19, 230.

[5]) Arch. d. Pharm. 228 (1890), 330.

[6]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 32 (1894), 44.

der Endreaction durch den Farbenumschlag der Flüssigkeit gar keine Rede sein. Aber sogar in dem günstigsten Falle, wenn das betreffende Alkaloïd stark basisch ist und die alkaloïdhaltige Flüssigkeit keine Farbe hat, ist die Endreaction niemals so scharf und unzweideutig, wie dieselbe z. B. bei der Bestimmung von Schwefelsäure mittels Phenolphtaleïn oder Lakmustinctur als Indicator in der anorganischen Maassanalyse ist. Um die Schärfe der Endreaction unabhängig von den hier erwähnten nachträglichen Einflüssen zu machen, hat wohl M. Falières[1]) unlängst eine modificirte alkalimetrische Bestimmungsweise vorgeschlagen, aber inwiefern dieses Verfahren die genannten Uebel beseitigt, bedarf noch weitgehender Nachprüfung.

Im Verlauf meiner Arbeit auf dem Gebiete der Alkaloïdperjodide habe ich die Beobachtung gemacht, dass, wie auch die Zusammensetzung der Perjodide aller von mir untersuchten Alkaloïde in Bezug auf Jod sein möge, das Perjodid doch immer, wenn dasselbe aus wässriger Lösung und in Anwesenheit von Säuren durch Jod-Jodkalium gefällt wird, auf jedes Molekül Alkaloïd eine äquivalente Menge gebundener Säure enthält. Die allgemeine Formel dieser Perjodide ist also:

$$(\text{Alk. HJ})_m . J_n$$

Man muss also annehmen, dass, wenn eine z. B. mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung eines einsäurigen Alkaloïds mit Jod-Jodkalium versetzt wird, sich zuerst das Alkaloïd mit der Säure zu einem salzsauren Salz verbindet, alsdann unter dem Einfluss von Jodkalium seine Salzsäure gegen Jodwasserstoffsäure austauscht und schliesslich, unter Aufnahme von Jod, als unlösliches Perjodid ausfällt. Die Reaction verläuft also folgendermaassen:

1. $\text{Alk.} + \text{HCl} = \text{Alk. HCl}$
2. $\text{Alk. HCl} + \text{KJ} = \text{Alk. HJ} + \text{KCl}$
3. $m\,(\text{Alk. HJ}) + J_n = (\text{Alk. HJ})_m . J_n$

Beim Fällen einer Alkaloïdlösung in Gegenwart von Säure durch Wagner's Reagens fällt also ein Aequivalent der Säure aus der Lösung mit. Dass diese Deutung des Reactionsverlaufs den experimentellen Thatsachen entspricht, wurde, entgegen der abweichenden Theorie von Kippenberger[2]), durch die Arbeiten von Jörgensen[3]), Gomberg[4]) und durch meine und Prescott's Untersuchung über das Atropinenneajodid[5]) hinreichend bewiesen.

Wird eine saure Alkaloïdlösung durch ein anderes neutrales Fällungsmittel, z. B. das Mayer'sche Reagens, gefällt, so ist man wohl zu der Annahme berechtigt, dass die Reaction wieder im Sinne

[1]) Compt. rend. 1899, 110.
[2]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 10; 34, 317.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 2, 347, 433; 3, 145, 328; 14, 213, 356.
[4]) Journ. Am. Chem. Soc. 18, 347—378; ib. 18, 332.
[5]) Journ. Am. Chem. Soc. 1898, 720.

der obigen Gleichungen verläuft, dass also die Zusammensetzung des Niederschlages nur mit Bezug auf Quecksilberjodid variirt, dass aber auf jedes Molekül Alkaloïd wieder eine äquivalente Menge Säure mitgefällt wird. Die allgemeine Formel der entstehenden Doppelsalze wäre also: $(Alk.HJ)_m . (HgJ_2)_n$. Für einige Alkaloïde ist diese Zusammensetzung ihrer durch Mayer's Reagens in wässriger Lösung erzeugten Niederschläge experimentell bewiesen worden[1]). Jedenfalls erhält diese Anschauung für die Niederschläge derjenigen Alkaloïde, die in der weiter unten gegebenen Tabelle als durch Mayer's Reagens gefällt bezeichnet sind, durch die erhaltenen, mit den genommenen Quantitäten gut stimmenden Zahlenwerthe genügende Bestätigung.

Löst man ein Alkaloïd in einer bestimmten Menge eingestellter überschüssiger Salzsäure, fällt dasselbe durch ein neutrales Fällungsmittel aus, verdünnt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und filtrirt, so enthält jeder aliquote Theil des Filtrats solch einen aliquoten Theil der gesammten freien Säure, als nach Abziehen der zur Neutralisation des Alkaloïds nöthigen Menge von der gesammten Menge der angewandten Säure übrig bleibt. Da aber das Filtrat nur freie Säure, jedoch kein Alkaloïd enthält, welches gewöhnlich die Deutlichkeit der Endreaction verdunkelt, so kann die Säure im Filtrate unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit voller Schärfe zurücktitrirt werden[2]). Obwohl die Fällung der Alkaloïde durch das Mayer'sche bezw. Wagner'sche Reagens in den meisten Fällen nicht so vollständig ist, wie z. B. die Fällung von Silber durch Salzsäure, so ist dieselbe doch sicher ausreichend für alle praktischen Zwecke.

Welches Fällungsreagens anzuwenden ist, bleibt ganz gleich, vorausgesetzt, dass dasselbe neutral und die Fällung so vollständig als möglich sei. Unter besonderen Umständen können specielle Fällungsmittel von Nutzen sein, doch wird das eine oder andere der zwei wichtigsten Alkaloïdreagentien nämlich, das Wagner'sche oder das Mayer'sche, in den meisten Fällen zum gewünschten Ziele führen. Ist es nicht im Voraus bekannt, welches von diesen zwei Reagentien ein zu bestimmendes Alkaloïd am vollständigsten fällt, so stelle man sich eine sehr verdünnte, angesäuerte Lösung des betreffenden Alkaloïds dar, theile dieselbe in zwei Theile, versetze den einen Theil mit überschüssiger Jod-Jodkalium-Lösung, den zweiten mit Kaliumquecksilberjodidlösung, filtrire und prüfe die Filtrate mit dem entgegengesetzten Fällungsmittel, als zur Fällung gebraucht wurde. Bei gleicher

[1]) A. B. Prescott, Am. Chem. Journ. 2, 296.

[2]) Wird Wagner's Reagens als Fällungsmittel angewendet, so entfärbe man den aliquoten Theil des Filtrates mit einigen Tropfen 10-procentiger Thiosulfatlösung vor der Titration.

Empfindlichkeit ist das Mayer'sche Reagens dem Wagner'schen vorzuziehen, weil die durch das erstere hervorgerufenen Niederschläge sich rasch absetzen. In keinem Falle soll man aber zur Filtration schreiten, bis nicht durch kräftiges Schütteln der Niederschlag sich abgeschieden hat und die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Wird das Wagner'sche Reagens gebraucht, so muss man darauf achten, dass die darüber stehende Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe hat. Ein nicht geringer Vorzug dieser Bestimmungsmethode besteht darin, dass durch die Fällung des Alkaloïds viele Verunreinigungen, die dasselbe oft hartnäckig begleiten und in toxicologischen wie in pharmaceutischen Untersuchungen viele Schwierigkeiten verursachen, zusammen mit dem Alkaloïde aus der Flüssigkeit entfernt werden. Ausserdem kann eine schwach gelbe Färbung einer alkaloïdhaltigen Flüssigkeit, nach Entfernung des Alkaloïds auf die frappante rothe Farbe, welche bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Zeichen der vollendeten Reaction auftritt, kaum einen beträchtlichen Einfluss haben.

Als Titerflüssigkeiten für diese Methode kann man $^1/_{20}$-Normal-Salzsäure und $^1/_{20}$-Normal-Kalilauge anwenden. Diese können nach den üblichen Methoden dargestellt werden. Am besten stellt man die Flüssigkeiten mit einer genau abgewogenen Menge eines reinen Alkaloïds ein. Führt man die Bestimmungen mit gleichen Mengen Salzsäure aus, so werden sich mögliche Fehlerquellen ausgleichen. Um die Flüssigkeiten einzustellen, verfahre man wie folgt: Eine annähernd $^1/_{20}$-Normal-Salzsäure wird gegen eine verdünnte Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn so eingestellt, dass beide einander äquivalent sind. Nun wägt man ca. 0.2 g reinen, durch Erhitzen auf 120° entwässerten Morphins in eine 100 ccm fassende Messflasche hinein, setzt aus der Bürette 30 ccm der Salzsäure zu und versetzt die Flüssigkeit allmählich und unter fortwährendem Schütteln so lange mit Jod-Jodkalium-Lösung (ca. 10 g Jod, 15 g Jodkalium per L), bis letztere keine Vermehrung des Niederschlages hervorruft und die darüber stehende Flüssigkeit dunkelroth erscheint[1]). Die Flüssigkeit wird nun auf 100 ccm verdünnt und die Flasche mit eingesetztem Stopfen so lange kräftig geschüttelt, bis der Niederschlag sich abgeschieden hat und die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar, aber roth gefärbt erscheint. Man filtrirt, entfärbt 50 ccm des Filtrates mit einigen Tropfen 10-procentiger Thiosulfatlösung und titrirt, nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung, die Säure mit der eingestellten Kalilauge. Daraus ergiebt sich, wie viel Morphin

[1]) Setzt man die Jod-Jodkalium-Lösung in kleinen Portionen zu und rotirt die Flasche nach jedem Zusatz eine oder zwei Minuten lang, so scheidet sich das Perjodid rasch ab und die Farbe der Flüssigkeit ist leicht zu bemerken.

durch 1 ccm der Säure neutralisirt wird, und durch Vergleichen des Molekulargewichtes des Morphins mit den Molekulargewichten derjenigen Alkaloïde, die man zu bestimmen wünscht, können leicht die Mengen dieser Alkaloïde, welche 1 ccm der Säure entsprechen, berechnet werden. Zur Bestimmung eines dieser Alkaloïde löst man nun dasselbe in 30 ccm der so eingestellten Säure, verfährt in derselben Weise, wie bei der Einstellung der Säure, und findet die Anzahl der ccm der Säure, welche das Alkaloïd verbraucht hat. Durch Multiplication mit dem oben ermittelten Factor ergiebt sich dann die Menge des zu bestimmenden Alkaloïds. Wendet man zur Fällung das Mayer'sche Reagens an, so ist das Verfahren genau dasselbe, nur braucht man hier selbstverständlich die abfiltrirten 50 ccm nicht mit Thiosulfat zu versetzen.

Auf diese Weise haben wir für die Säure, welche zur Bestimmung der in der folgenden Tabelle angegebenen Alkaloïde gebraucht wurde, die folgenden Werthe gefunden:

Durch directe Einstellung:

1 ccm Säure = 0.0137 g Morphin (wasserfrei).

Daraus ergeben sich folgende Factoren:

1 ccm Säure = 0.0184 Hydrastin,
1 » » = 0.0160 Strychnin,
1 » » = 0.0102 Caffeïn (krystallisirt),
1 » » = 0.0139 Atropin,
1 » » = 0.0146 Cocaïn.

Verschiedene Mengen dieser Alkaloïde wurden nun genau abgewogen und durch die hier beschriebene Methode unter Anwendung dieser berechneten Factoren bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Alkaloïde	Abgewogen	Säure verbraucht ccm	Gefunden	Fällungsmittel
Morphin (wasserfrei)	0.255 g	18.5	0.253 g	Wagner's Reag.
»	0.214 g	15.8	0.216 g	»
Hydrastin	0.323 g	17.4	0.320 g	Mayer's Reag.
»	0.182 g	9.8	0.180 g	»
Strychnin	0.204 g	13.0	0.208 g	»
»	0.156 g	10.0	0.160 g	»
Atropin	0.220 g	15.7	0.218 g	Wagner's Reag.
»	0.289 g	20.7	0.288 g	»
Caffeïn (krystallisirt[1])	0.188 g	18.2	0.186 g	»
»	0.178 g	17.3	0.176 g	»
Cocaïn	0.189 g	12.8	0.187 g	Mayer's Reag.

[1]) Da Caffeïn nur in stark saurer Lösung durch Jod-Jodkalium gefällt wird, so wurde zu seiner Auflösung 50 ccm Säure genommen. In allen anderen Fällen wurden immer 30 ccm Säure angewendet.

Aus Versuchen, welche angestellt wurden, das Berberin nach der hier beschriebenen Methode zu bestimmen, hat sich die merkwürdige Thatsache ergeben, dass, obwohl dieses Alkaloïd sehr gut krystallisirende Salze giebt, doch die Säure bei der Fällung des Berberins gar keinen Theil an der Reaction nimmt. Als Fällungsmittel wurden probirt Jodkalium[1]), Mayer's und Wagner's Reagens. In allen Fällen hatte ich fast ebenso viel Säure nach dem Fällen des Berberins erhalten, als ich ursprünglich zu demselben zugesetzt habe. Das Verhalten des Berberins gegen verschiedene Reagentien zeigt noch viele andere, merkwürdige Eigenthümlichkeiten. So wird z. B. eine Lösung des freien Berberins ohne irgend welchen Zusatz von Säure durch concentrirte Jodkaliumlösung vollständig gefällt[2]). Ueber diese Eigenthümlichkeiten hoffe ich, in allernächster Zeit ausführlicher berichten zu können.

Ein anderes Alkaloïd, welches sich nicht nach dieser Methode bestimmen lässt, ist das Colchicin, in dessen Lösungen die Alkaloïdreagentien überhaupt nur dann eine Fällung hervorrufen, wenn ein sehr grosser, zu genauen Bestimmungen ungeeigneter Säureüberschuss vorhanden ist. Am besten lässt sich das Colchicin durch Verseifung mit überschüssiger eingestellter Kalilauge und nachherige Zurücktitrirung mit eingestellter Säure leicht und genau bestimmen. Ueber diesen Gegenstand hoffe ich ebenfalls, im nächsten Beitrage genaue Details angeben zu können.

Am Schluss möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Professor Dr. A. B. Prescott, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen besten Dank aussprechen.

University of Michigan, Ann Arbor, Mich.

---

439. C. Graebe: Ueber Umlagerung von 1.8- und von 1.5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor 4 Jahren wurden von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Patente auf in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Körper genommen, welche aus 1.8- und aus 1.5-Dinitronaphtalin durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 40—50° entstehen[3]). Dieselben sind in der genannten Fabrik von Hrn. Max H. Isler ent-

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, 442.

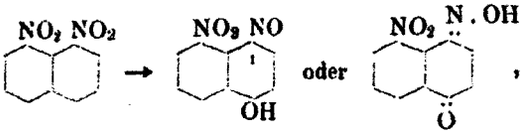
[2]) Vielleicht entsteht in diesem Falle eine Verbindung, die analog dem Chlorzink-Ammoniak zusammengesetzt ist.

[3]) D. R.-P. No. 90414 und No. 91391 vom 12. November 1895. Auszug: Centralbl. 1897, I. 728 und 1079.

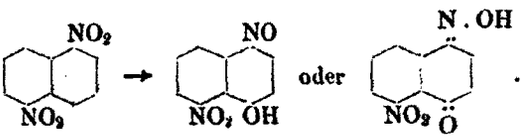
deckt worden. Auf Wunsch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik habe ich es unternommen, die Constitution dieser Körper aufzuklären; auch verdanke ich derselben das zur Untersuchung benutzte Material.

Ueber die Formeln dieser Verbindungen liegen bisher keine Angaben vor, und nur von dem aus 1.8-Dinitronaphtalin entstehenden Körper enthalten die Patente Analysenresultate. Diese stimmen am besten mit der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_4N_2$, der ursprünglichen Dinitroderivate, überein. Auch in meinem Laboratorium ausgeführte Analysen beweisen, dass bei dem Uebergang der beiden Dinitronaphtaline in alkalilösliche Körper die procentische Zusammensetzung sich nicht ändert.

Nach dem ganzen Charakter dieser neuen Verbindungen erschien es am wahrscheinlichsten, dass sich Nitrosonaphtole aus den Dinitronaphtalinen bilden. Die nähere Untersuchung hat diese Vermuthung bestätigt und gezeigt, dass nur eine der Nitrogruppen diese Umlagerung erleidet, also die in den Patenten beschriebenen Verbindungen als Nitronitrosonaphtole anzusehen sind und zwar als 1.4-Derivate, Aus 1.8-Dinitronaphtalin entsteht das Nitronitrosonaphtol-8.1.4.

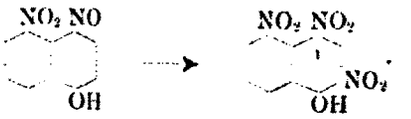


und aus dem 1.5-Dinitronaphtalin das Nitronitrosonaphtol-5.1.4,



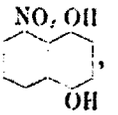
Bei der in Gemeinschaft mit Hrn. H. Krafft begonnenen Untersuchung, versuchten wir zuerst die erstere dieser Verbindungen durch Salpetersäure in ein Dinitronaphtol zu verwandeln. In der Kälte wurde dieselbe kaum angegriffen und beim Erwärmen entstand auch bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure sofort ein Trinitronaphtol, welches ein sehr schwer lösliches Kaliumsalz bildet und unter Aufschäumen und Braunfärbung bei 190° (corr.) schmilzt. Da Hr. Krafft in die Industrie überging, so setzte ich später die Arbeit mit Hrn. A. Oser fort. Wir stellten fest, dass durch Oxydation mittels Permanganats aus dem Nitronitrosonaphtol-(8.1.4) nur die 3-Nitrophtalsäure entsteht. Die dritte Nitrogruppe tritt also in den Kern, welcher das Hydroxyl enthält. Des Schmelzpunktes wegen hatten wir anfangs angenommen, dass dieses Trinitronaphtol von dem

von Ekstrand aus Dinitronaphtol erhaltenen und als Naphtopikrinsäure bezeichneten verschieden sei. Von Kehrmann und Haberhant[1]) war aber inzwischen nachgewiesen worden, dass die reine Naphtopikrinsäure höher schmilzt, als dies früher angegeben war, und zwar bei 190°. Ein genauer Vergleich des aus Nitronitrosonaphtol erhaltenen Trinitronaphtols mit einem von Hrn. Dr. Kehrmann mir übergebenen Präparat von reiner Naphtopikrinsäure ergab die vollständige Identität beider Substanzen. Von der Naphtopikrinsäure war bisher festgestellt, dass sie die Nitrogruppen entweder in der Stellung 1.3.5 oder 1.3.8 (OH = 4) enthalte. Aus der Thatsache, dass sie aus dem Umlagerungsproduct des 1.8-Dinitronaphtalins entsteht, geht nun hervor, dass sie als Trinitronaphtol-1.3.8.4 anzusehen ist:



Dass bei der Oxydation und dem gleichzeitigen Nitriren des Nitronitrosonaphtols die dritte Nitrogruppe in die Stellung 3 eintritt, entspricht den Erfahrungen über Einwirkung von Salpetersäure auf 1.4-Nitrosonaphtol.

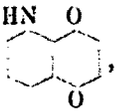
Einen ferneren Beweis, dass Nitrosogruppe und Hydroxyl resp. die Gruppe :N.OH und das Chinonsauerstoffatom in 1.4-Stellung zu einander treten, ergiebt sich aus dem Studium der Reductionsproducte. Bei der Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Nitronitrosonaphtol bildet sich ein Diaminonaphtol, welches wir später beschreiben werden; beim Kochen mit Zinn und Salzsäure bildet sich dagegen ein Aminodioxynaphtalin. Dass letzteres die beiden Hydroxyle in Parastellung:



enthält, geht aus der Thatsache hervor, dass es in ein Aminonaphtochinon übergeführt werden kann, welches sich vom 1.4-Naphtochinon herleitet. Nach dem Reduciren des Nitronitrosonaphtols und dem Ausfällen des Zinns wurde das Chlorhydrat des Aminodioxynaphtalins in Form glänzender, farbloser Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_9O_2N$, HCl entspricht. Die Lösungen dieses Salzes werden an der Luft rasch tiefroth, und durch Eisenchlorid entsteht ein rothschwarzer Niederschlag. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, liefert das Chlorhydrat ein Triacetylderivat, $(CH_3CO.O)_2C_{10}H_5.NH.COCH_3$, welches, aus Alkohol umkrystallisirt,

[1]) Diese Berichte 31, 2420.

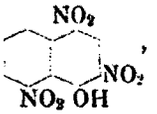
farblose Nadeln vom Schmp. 165° bildet. Durch Verseifen mit Kalihydrat wurde es in $(HO)_2C_{10}H_5 . NH . COCH_3$ verwandelt und dieses dann mit einer Lösung von Bichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Das sich in gelben Flocken ausscheidende Acetylaminonaphtochinon,



bildet nach dem Krystallisiren aus Alkohol dunkelgelbe Blättchen vom Schmp. 162°. Seine procentische Zusammensetzung entspricht obiger Formel. Da es mit o-Phenylendiamin kein Condensationsproduct liefert, muss es sich vom 1.4-Naphtochinon herleiten.

Verschiedene Versuche, das Aminodioxynaphtalin in Hydrojuglon zu verwandeln, haben uns noch nicht das gewünschte Resultat ergeben, doch werden wir sie fortsetzen.

Für das Umlagerungsproduct des 1.5-Dinitronaphtalins haben, wie oben erwähnt, die Analysen gleichfalls ergeben, dass es der Formel $C_{10}H_6O_4N_2$ entsprechend zusammengesetzt ist. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure liefert es ein bei 174—175° schmelzendes Trinitroderivat, welches wir noch nicht näher untersucht haben, aber der Bildung nach als das Trinitronaphtol-1.3.5.4,



anzusehen ist.

Durch Reduction des 5.1.4-Nitronitrosonaphtols mit Zinn und Salzsäure haben wir als Hauptproduct ein Diaminonaphtol-1.5.4 erhalten. Es wird also das Nitrosostickstoffatom weniger leicht eliminirt, als bei der isomeren Verbindung.

Aus diesen Thatsachen scheint mir mit Bestimmtheit die Richtigkeit der obigen Annahme über die Constitution der Umwandlungsproducte der beiden Dinitronaphtaline hervorzugehen. Bei diesen Betrachtungen bin ich von der Ansicht ausgegangen, dass nach der Umlagerung die Nitrosogruppe an derselben Stelle steht, welche vorher von der Nitrogruppe eingenommen wurde, dass also der Sauerstoff und nicht der Stickstoff wandert. Es dürfte dies wohl die allein zulässige Annahme sein, so lange nicht das Gegentheil erwiesen ist. Immerhin werden wir versuchen, auch diese Frage noch experimentell endgültig zu entscheiden. Sollte gegen alles Erwarten das Stickstoffatom seine Stellung wechseln, so wären die obigen aufgelösten Formeln für die Umlagerungsproducte des 1.8- und des 1.5-Dinitronaphtalins zu vertauschen.

Eine ausführliche Zusammenstellung aller Beobachtungen, sowie die analytischen Belege werden Hr. Oser und ich in nächster Zeit mittheilen.

Nach dem Niederschreiben obiger Resultate ersehe ich, dass schon früher bei einem anderen Naphtalinderivat dieselbe Umlagerung beobachtet wurde. P. Friedländer[1]) hatte gefunden, dass die Nitronaphtalindisulfosäure-1.3.8 beim Kochen mit Natronlauge in Nitrosonaphtoldisulfosäure übergeht.

440. Carl Bülow und Alfred Schlesinger: Darstellung von Isopyrazolderivaten aus [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. October.)

Während bei der Einwirkung von Diazo- und Isodiazo-Verbindungen auf nicht substituirte Acetessigester, je nach den obwaltenden Bedingungen, Azoderivate des unveränderten Esters, bezw. Hydrazone seiner Spaltungsproducte, entstehen, bildet sich nach den Untersuchungen von Japp und Klingemann[2]) aus Diazobenzolchlorid und Methylacetessigester, anstatt des zu erwartenden [b. Anilin-azo]-methylacetessigesters, unter Verdrängung einer Acetylgruppe, ausschliesslich und glatt der Aethylester der sogen. Benzolazopropionsäure.

Dieser Verbindung wurde später mit Recht die Hydrazonformel zuertheilt; denn gemäss Victor Meyer's Anschauungen[3]) wäre die Reaction thatsächlich vollkommen räthselhaft, wenn sich wirklich fett-aromatische Azoverbindungen bildeten, während sie als »nicht nur verständlich, sondern sogar nothwendig« erscheint, falls man die Entstehung von Hydrazonen annimmt.

Ganz ähnlich ist nach Bischler[4]) der Verlauf der Reaction, wenn man Diazoverbindungen auf Phenacylacetessigester:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO \\ \qquad\quad \dot{C}H . CH_2 . CO . C_6H_5, \\ C_2H_5O . CO \end{array}$$

[1]) Diese Berichte 28, 1535.
[2]) Diese Berichte 20, 2942; Ann. d. Chem. 247, 190.
[3]) Diese Berichte 21, 15.
[4]) Diese Berichte 25, 3143; 26, 1881.

oder auf Acetonylacetessigester:

$$\begin{matrix} & CH_3 . CO \\ & | \\ & CH . CH_2 . CO . CH_3, \\ & | \\ C_2H_5O . CO & \end{matrix}$$

einwirken lässt. Es bilden sich dabei, unter Abspaltung von Essigsäure, die α-Hydrazone des Benzoylpropionsäureesters: $C_6H_5 . NH . N : \underset{\displaystyle CO . OC_2H_5}{C} . CH_2 . CO . C_6H_5$, und des Acetonylacetessigesters: $C_6H_5 . NH . N : \underset{\displaystyle CO . OC_2H_5}{C} . CH_2 . CO . CH_3$, bezw. deren Enolformen, die dann im weiteren Verlauf der Reaction, unter Wasseraustritt, in 1.5-Diphenyl- und 1-Phenyl-5-methyl-Pyrazol-3-carbonsäureester übergehen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N . N : C . CO . OC_2H_4 \\ C_6H_5 . C \!=\!\!=\!\!= CH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 . N . N : C . CO . OC_2H_4 \\ CH_3 . C \!=\!\!=\!\!= CH \end{matrix}.$$

Aus allen solchen und ähnlichen Beobachtungen wurde dann der Schluss gezogen, dass α-substituirte Acetessigester sich nicht unzersetzt mit Diazoverbindungen zusammenlegen lassen; denn wegen der im Molekül des »Componenten« vorhandenen Methingruppe sei Hydrazonbildung überhaupt nur möglich, wenn beim Kuppelungsprocess Abspaltung der einen sauren Gruppe stattfinde.

Da nun auch Diacetbernsteinsäureester als ein im Methylen substituirter Acetessigester aufzufassen ist, so sollte man annehmen, dass aus ihm und Diazolösungen, ganz analog den obigen Reactionen — also unter Abtrennung von einer oder zwei Acetylgruppen — entweder 2-Acetyl-3-phenylhydrazonbutandisäureester, oder aber Butandisäureesterosazon im Sinne der Gleichungen I und II gebildet werden müssten:

$$\text{I.} \quad C_6H_5 . N : N . OH + \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ | \\ CH . CO . CH_3 \\ | \\ CH . CO . CH_3 \\ | \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix} = CH_3 . CO . OH + C_6H_5 . NH . N : \underset{\displaystyle CH . CO . CH_3}{\overset{\displaystyle CO . OC_2H_5}{\overset{|}{C}}} \\ \qquad\qquad\qquad\

$$\text{II. } 2C_6H_5 . N : N . OH + \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ CH . CO . CH_3 \\ CH . CO . CH_3 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix} = 2CH_3 . CO . OH + \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ C_6H_5 . N : N . C \\ C_6H_5 . N : N . C \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$$

Der Versuch hat zunächst entschieden, dass selbst dann, wenn man mehr, als ein Mol.-Gew. Diazosalz in essigsaurer Lösung mit einem Mol.-Gew. des aliphatischen Componenten in Reaction treten lässt, doch nur molekulare Mengen auf einander einwirken. Er hat ausserdem das bemerkenswerthe Resultat geliefert, dass bei diesem Kuppelungsvorgang keinerlei Abspaltung erfolgt.

Diese Thatsache ist für die Frage nach der Constitution des Reactionsproductes von ganz besonderer Wichtigkeit; denn da in den Methingruppen des Diacetbernsteinsäureesters nur ein vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist, so muss der Combinationskörper eine der beiden Azoformeln III oder IV

III.

$$[C_6H_5 . N : N] . \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ C . CO . CH_3 \\ CH . CO . CH_3 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$$

IV.

$$[C_6H_5 . N : N] . \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ C . CO . CH_3 \\ C : C(OH) . CH_3 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$$

besitzen, und zwar wahrscheinlich die Diketoformel III, da er in verdünnten Alkalien nicht ohne Veränderung löslich ist [1]).

Eine Hydrazonformulirung wäre unter den obwaltenden Umständen nur möglich, wenn man dem Kuppelungsproduct die sehr unwahrscheinliche Formel

$$C_6H_5 . NH . N < \begin{matrix} C . CO . CH_3 \\ C . CO . CH_3 \end{matrix}$$

zuertheilen würde.

[1]) Ann. d. Chem. 293, 87; Knorr, Studien über Tautomerie

Dieses erste experimentelle Ergebniss kann demnach als eine weitere schwerwiegende Stütze der Anschauung Bülow's aufgefasst werden, dass die primären Reactionsproducte der Einwirkung irgend welcher Diazoverbindungen auf aliphatische β-Ketonsäureester, wenn sie in essigsaurer oder neutraler Lösung gewonnen wurden, durchaus nicht immer als Hydrazone, sondern im Gegentheil sogar recht häufig als wirkliche Azoverbindungen angesehen werden müssen. Dagegen dürften in secundärer Reaction fettaromatische Azokörper fast regelmässig in Hydrazone übergehen, wenn durch irgend welche Umstände eine elektronegative Atomgruppe von demjenigen C-Atom abgespalten wird, welches mit der N:N-Gruppe in directer Verbindung steht:

$$[R.N:N].\overset{R'}{\underset{R''}{CH}} + H_2O = R.NH.N:\overset{R'}{\underset{R''}{CH}} + R'.OH.$$

Durch diese Regel erklären sich beispielsweise die Bildungen des Brenztraubenaldehydrazons, $CH_3.CO.CH:N.NH.C_6H_5$ [1]), aus Diazobenzol und Acetessigsäure, des Brenztraubensäureesterphenylhydrazons, $CH_3.C[:N.NH.C_6H_5].CO.OC_2H_5$ [2]), aus Diazobenzol und Methylacetessigester, des Benzoylformaldehydrazons, $C_6H_5.CO.CH:N.NH.C_6H_5$ [3]), aus Diazobenzol und Benzoylessigester, des Diacetylmonophenylhydrazons, $CH_3.CO.C[:N.NH.C_6H_5].CH_3$ [4]), aus Diazobenzol und Methylacetessigsäure u. s. w. Denn es werden aus den bei diesen Reactionen zunächst entstehenden Kuppelungsproducten, d. h. aus der [b. Anilin-azo]-acetessigsäure in secundärer Reaction: Kohlensäure, aus dem [b. Anilin-azo]-methylacetessigester: Essigsäure, aus dem [b. Anilin-azo]-benzoylessigester: Kohlensäure und Alkohol und aus der [b. Anilin-azo]-methylacetessigsäure: Kohlensäure abgespalten, und dadurch die Azo- in die Hydrazon-Formen verwandelt.

Kocht man den [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester mit Wasser am Rückflusskühler, so tritt glatt Essigsäure aus, und man erhält einen Körper von der empirischen Formel $C_{16}H_{18}N_2O_4$, welcher nach der Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung die Pyrazolinreaction zeigt. Seine Bildung ist im Sinne folgender Gleichungen zu interpretiren:

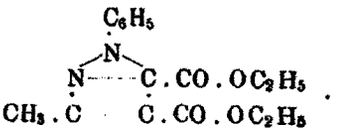
[1]) Diese Berichte 24, 3260; 17, 1928.
[2]) Ann. d. Chem. 247, 190.
[3]) Diese Berichte 18, 256; 21, 20; 26, 2787.
[4]) Ann. d. Chem. 247, 197.

a. $[C_6H_5.N:N].\overset{CO.OC_2H_5}{\overset{|}{C}}.CO.CH_3 + H_2O$
$CH_3.CO.HC.CO.OC_2H_5$

$$= CH_3.CO.OH + C_6H_5.\overset{H}{\overbrace{N.N.C}}.CO.OC_2H_5$$
$$\overset{OH}{\overset{|}{C}}$$
$$CH_3.C{=}C.CO.OC_2H_5,$$

b. $C_6H_5.\overset{H}{\overbrace{N.N.C}}.CO.OC_2H_5$
$\overset{OH}{\overset{|}{C}}$
$CH_3.C{=}C.CO.OC_2H_5$

$$V. \quad = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.N.N:C.CO.OC_2H_5 \\ CH_3.C{=}C.CO.OC_2H_5 \end{matrix}$$

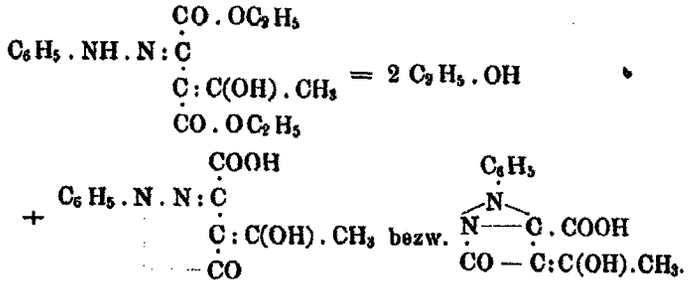
bezw. VI. 

d. h. entweder entsteht 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureester (V.) oder 1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonsäureester (VI.). Verseift man die Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_4$, so gelangt man nicht zu der bekannten, bei 198° schmelzenden 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure[1]), sondern zu einer bei 247° schmelzenden zweibasischen Säure, und aus ihr durch Abspaltung von Kohlensäure zu einer Base $C_{10}H_{10}N_2$, die sich vor Allem durch ihr »Platindoppelsalz« und, wenn auch weniger charakteristisch, durch ihr Jodmethylat als nicht identisch mit dem bekannten, und empirisch gleich zusammengesetzten Phenylmethylpyrazol erwies.

Demgemäss können wir dem Ester und seinen Spaltungsproducten nur die dem Fischer-Tafel'schen Indazolkern entsprechende Isoform VI. zuertheilen, deren heterocyclischer Kern also zum Indazol im gleichen Verhältniss steht, wie Pyrrol zum Indol.

Etwas anders kann die Ringbildung verlaufen, wenn man den [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester anstatt mit Wasser mit schwachen Säuren oder Alkalien spaltet. Denn da man auf diese Weise zu einem Product von der empirischen Formel $C_{12}H_{10}N_2O_4$ gelangt, welches nach geeigneter Behandlung die Pyrazolinreaction zeigt, so könnte seine Bildung auch nach folgender Gleichung vor sich gehen:

[1]) Diese Berichte 22, 177.

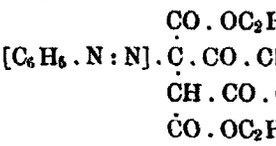


d. h. es müsste die 1-Phenyl-4-acetyl-5-[pyrazolon]-3-monocarbonsäure bezw. die Isosäure entstanden sein. Die Reaction verläuft indessen nicht im angedeuteten Sinne, sondern es erfolgt die Ringschliessung auch unter diesen Umständen ganz überwiegend wie bei der Bildung des 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureesters. Sie entspricht also der Bildungsweise des 1.5-Diphenyl-3-methyl-[pyrazol]-4-carbonsäureesters[1]) aus Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin.

Mit anderen Worten: Befindet sich in einem substituirten Acetessigesterphenylhydrazon am ersten Kohlenstoffatom der Seitenkette eine Enolgruppe, so erfolgt am leichtesten Pyrazol- bezw. Isopyrazolcondensation und nicht, trotz der gegebenen Möglichkeit Pyrazolonbildung; oder bei gleicher Sachlage ist die Enolgruppe reactionsfähiger als das mit ihr im selben Molekül stehende Aethoxyl.

Experimenteller Theil.

[*p*-Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureäthylester:



2 g Diacetbernsteinsäureester der in verdünntem Alkali unlöslichen Diketoform wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 14 ccm einer frisch bereiteten, 5-procentigen Diazobenzolchloridlösung versetzt. Auf Zusatz von soviel Natriumacetat, bis eben leichte Trübung der vorher klaren Reactionsflüssigkeit eintritt, scheidet sich nach einiger Zeit ein schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der nach vorsichtigem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 108° schmilzt. Die Ausbeute ist eine recht gute, da 2.75 g des Combinationsproductes erhalten werden. Der neue Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auf; Zusatz von

[1]) Diese Berichte 18, 312.

Eisenchlorid, Quecksilberoxyd oder Amylnitrit rufen keine Veränderung hervor, während das stark oxydirend wirkende Permanganat oder Kaliumbichromat die Lösung violet färben. Die letztgenannten Oxydationsmittel müssen also den Azoester zuerst in ein Hydrazon umwandeln, welches dann in zweiter Linie die Farbenreaction liefert. Da im Molekül des Azoesters eine auxochrome Methingruppe im Sinne der Bülow'schen Anschauung[1]) nicht vorhanden ist, so ist vorauszusehen, dass Zusatz von Natronlauge die schwache Färbung seiner kalt gehaltenen, verdünnten, alkoholischen Lösung nicht wesentlich verstärken wird, wie das beispielsweise beim [b. Anilin-azo]-acetessigester der Fall ist. Thatsächlich bestätigt das Experiment die theoretische Forderung und liefert damit zu gleicher Zeit einen indirecten Beweis für die a. a. O. auseinandergesetzte Behauptung, dass in fettaromatischen Azocombinationen das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom des aliphatischen Componenten in directem Zusammenhang mit jenem Kohlenstoffatom stehen muss, an welches auch die chromophore Azogruppe gekettet ist.

[b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester krystallisirt in gelblichen, glänzenden Blättchen; er ist gut löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroïn. Von kalter, verdünnter Sodalösung wird er nicht aufgenommen, Natronlauge condensirt ihn in der Kälte langsam zum Pyrazolderivat.

0.1310 g Sbst.: 0.2850 g CO_2, 0.0745 g H_2O.
0.1289 g Sbst.: 0.2815 g CO_2, 0.0710 g H_2O.
0.1176 g Sbst.: 0.2573 g CO_2, 0.0645 g H_2O.
0.1800 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 743 mm).
0.0880 g Sbst: 6.3 ccm N (25.9°, 740 mm).
0.0870 g Sbst: 6.1 ccm N (25°, 741 mm).

$C_{18}H_{22}N_2O_6$. Ber. C 59.66, H 6.07, N 7.73.
Gef. » 59.31, » 6.31, » 7.76,
» 59.59, » 6.12, » 7.73,
» 59.67, » 6.09, » 7.67.

Einwirkung von 2 Molekülen Diazobenzol auf 1 Molekül Diacetbernsteinsäureester.

Lässt man unter denselben Bedingungen wie oben auf 2 g Diacetbernsteinsäureester 28 ccm einer 5-procentigen Diazobenzolchloridlösung einwirken und krystallisirt das nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ausgeschiedene krystallinische Product um, so erhält man wiederum eine bei 108° schmelzende Verbindung, welche auch in allen sonstigen Eigenschaften mit dem [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester übereinstimmt. Dem-

[1]) Diese Berichte 32, 198.

entsprechend enthielt die erste Mutterlauge den ganzen noch unzersetzten Theil der überschüssig hinzugefügten Diazobenzollösung, wie sich leicht durch Kuppelung mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure in alkalischer Lösung nachweisen liess. Die Ausbeute an Rohsubstanz betrug etwa 85 pCt der Theorie.

Zum Ueberfluss lieferte eine Stickstoffbestimmung noch den vollgültigen Beweis, dass nur ein Molekül mit einem Molekül der auf einander einwirkenden Substanzen zusammengetreten waren:

0.1885 g Sbst: 18.2 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{18}H_{22}N_2O_6$. Ber. N 7.73; $C_{18}H_{21}N_2O_6 . N:N.C_6H_5$. Ber. N 12.57.
Gef. » 7.81.

Während das Verhalten der Combination gegen kalte, verdünnte Natronlauge, im Sinne der Knorr'schen Anschauung, auf die Diketoformel hindeutet, steht mit ihr im gewissen Widerspruch die Thatsache, dass sie sich indifferent gegen ein zweites Molekül Diazoverbindung zeigt. Dies ist dagegen ohne Weiteres verständlich, wenn man dem Kuppelungsproduct die Keto-Enolformel:

$$C_6H_5 . N:N . \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ C \\ C:C(OH).CH_3 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$$

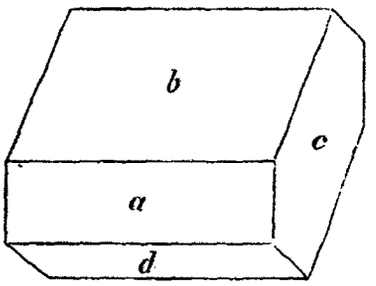
zuertheilen würde, da in ihr kein durch einen Azorest vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist.

1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonsäureester,

$$\begin{matrix} & & C_6H_5 \\ & & N \\ & N & \quad C . CO . OC_2H_5. \\ CH_3 . C & & C . CO . OC_2H_5 \end{matrix}$$

10 g [p. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester wurden mit 800 ccm Wasser 10 Stdn. lang am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden erhitzt, sodass die bald ölig werdende Substanz in feinen Tropfen durch die Masse gewirbelt wird. Für gewöhnlich erstarrt der zähflüssig abgeschiedene Dicarbonsäureäthylester nach dem Erkalten oft erst nach wochenlangem Stehen, schneller, wenn man ihn in eine Kältemischung stellt, und am besten durch Einimpfen mit bereits krystallisirtem Material. Der zunächst schmutzig-gelbe Krystallkuchen wird in der 20-fachen Menge siedenden Alkohols gelöst; man entfärbt dann mittels Thierkohle, filtrirt, lässt erkalten und verdünnt nun vorsichtig mit soviel Wasser, bis eine eben begonnene Trübung der Flüssigkeit durch wenige Tropfen des Lösungsmittels wieder aufgenommen werden kann. Lässt man ruhig stehen, so erhält man auf diese Weise

grosse, nur ganz schwach gefärbte, durchsichtige Tafeln (Ausbeute 5.55 g), die Hr. O. Mühlschlegel zu messen die Güte hatte. Er theilt uns über seinen Befund das Folgende mit:



Krystallsystem: Monoklin.
Beobachtete Formen:
a: Orthopinakoïd {100}
b: Basis {001}
c: Klinopinakoïd {010}
d: Hemiorthodoma {101}
Gefundene Combination:
abc und abcd.

Letztere Combination wurde nur an einem Krystall beobachtet und auch hier war nur eine der beiden Flächen d deutlich ausgebildet. Die Gegenfläche zeigte im Goniometer nur eine Aufhellung des Gesichtsfeldes. An allen anderen Krystallen liess sich die Combination a . b . c wahrnehmen. Die Flächen c waren meist etwas matt und gaben daher z. Th. schwache Reflexe. Die Messungen wurden an vier verschiedenen Krystallen gemacht und ergaben folgende Werthe.

Gemessene Winkel:

$\sphericalangle$ b c = $\sphericalangle$ d c	$\sphericalangle$ b a	$\sphericalangle$ a b
90° 34′	67° 20′	112° 11′
89° 37′	67° 37′	112° 49′
90° 29′	67° 25′	112° 52′
89° 56′	67° 11′	112° 33′
89° 59′	67° 34′	112° 28′
89° 53′	67° 8′	112° 53′
89° 37′	67° 16′	112° 42′
89° 40′	67° 33′	112° 30′
Mitte: 89° 56′ ± 38″	67° 23′ ± 15″	112° 37′ ± 26″

Summa 180

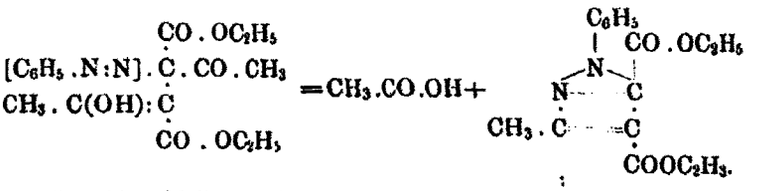
$\sphericalangle$ a d : 37′ 23 $\sphericalangle$ d b : 75° 5′.

Aus diesen Werthen ergaben sich $\sphericalangle \beta = 112° 37'$

a : b : c = 0.6072 : ? : 0.9663.

1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4 . 5-dicarbonsäureester schmilzt bei 51½° ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroïn und so gut wie unlöslich in Wasser. Er lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren; das Destillat bleibt lange flüssig, erstarrt indessen schnell durch Einwerfen eines Krystalles. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte leicht auf; giesst man die Lösung dann vorsichtig auf Eis, so scheidet sich der Ester wieder unverändert ab. Er zeigt, in alkoholischer Lösung reducirt, die Knorr'sche Pyrazolinreaction.

Zu demselben Dicarbonsäureester gelangt man, indessen in weniger guter Ausbeute, wenn man den [p. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester im Vacuum bis zur beginnenden Reaction erhitzt. Es spaltet sich dabei Essigsäure ab:

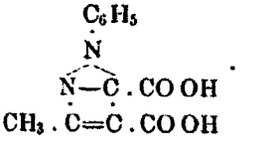


Das hinterbleibende Oel wird langsam fest, wenn man es mit einem Krystall impft. Man streicht dann die noch etwas schmierige Masse auf Thonteller, krystallisirt den zurückbleibenden Krystallkuchen aus verdünntem Alkohol um und erhält so die obigen, charakteristischen, bei 50½° schmelzenden, rhombischen Krystalle.

0.1049 g Sbst.: 0.2431 g CO_2, 0.0599 g H_2O.
0.1200 g Sbst.: 0.2800 g CO_2, 0.0650 g H_2O.
0.0691 g Sbst.: 0.1622 g CO_2, 0.0400 g H_2O.
0.1831 g Sbst.: 0.4273 g CO_2, 0.0988 g H_2O.
0.2160 g Sbst.: 0.5030 g CO_2, 0.1174 g H_2O.
0.1675 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 733 mm).
0.1145 g Sbst.: 9.8 ccm N (15°, 735 mm).
0.1566 g Sbst.: 13.5 ccm N (21°, 733 mm).
0.1767 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 740 mm).
0.1270 g Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.29.
Gef. » 63.20, » 6.39, » 9.70.
» » 63.63, » 6.01, » 9.68.
» » 63.97, » 6.37, » 9.59.
» » 63.64, » 5.97, » 9.52.
» » 63.51, » 6.03, » 9.12.

1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonsäure,



Durch Verseifen des 1-Phenyl-5-methyl-[isopyrazol]-dicarbonsäureesters mittels wässrigen Alkalis oder verdünnten Mineralsäuren in der Siedehitze erhält man die entsprechende Dicarbonsäure. Man kann indessen auch zu ihr gelangen, wenn man den [p. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester am Rückflusskühler mit verdünnter Natronlauge kocht. Es werden dadurch ein Molekül Essigsäure und zwei

Moleküle Alkohol abgespalten. — Die zweibasische Säure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether und krystallisirt, aus ihren verdünnt-alkalischen Lösungen in der Siedehitze gefällt, meist in ganz charakteristischen Kryställchen, die bei 247° schmelzen. Knorr und Laubmann[1]), welche durch Oxydation von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure zur 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure gelangten, fanden für diese den Schmp. 198° und als Krystallform: Nädelchen.

Leitet man in die alkoholische Lösung unserer Säure Salzsäure ein, so wird der bei 51.5° schmelzende Ester regenerirt.

Kocht man ihre ammoniakalisch-wässrige Lösung bis zum völligen Verschwinden des Ammoniakgeruches und concentrirt durch langsames Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man das saure Ammoniumsalz[2]) in schön ausgebildeten rhombischen Tafeln. Aus ihnen gewinnt man durch Umsetzung mit Silbernitrat in der Hitze das Silbersalz von der Formel: $C_{12}H_9N_2O_4.Ag$.

0.8400 g Sbst.: 0.2500 g Ag.
0.1935 g Sbst.: 0.0590 g Ag.

$C_{12}H_9N_2O_4.Ag$. Ber. Ag 30.59. Gef. Ag 29.76, 30.49.

Durch Titration mit Natronlauge, in Gegenwart von Phenolphtaleïn, wurde erwiesen, dass unsere Säure, der obigen Formel entsprechend, zweibasisch ist.

0.2070 g Sbst. gebrauchen 16.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge.

0.3560 g Sbst. gebrauchen 11.1 ccm einer Natronlauge, von welcher 100 ccm = 26.36 ccm norm. sind.

$C_{12}H_8N_2O_4.Na_2$. Ber. Na 15.86. Gef. Na 15.55, 16.03.

Vier Verbrennungen der Substanz ergaben die folgenden Zahlen:

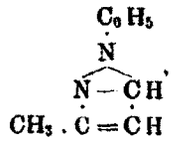
0.1540 g Sbst.: 0.3295 g CO_2, 0.1615 g H_2O.
0.1160 g Sbst.: 0.2480 g CO_2, 0.0430 g H_2O.
0.1072 g Sbst.: 0.2297 g CO_2, 0.0410 g H_2O.
0.0529 g Sbst.: 0.1135 g CO_2, 0.0206 g H_2O.
0.1030 g Sbst.: 10.4 ccm N (14°, 735 mm).
0.1416 g Sbst.: 15.3 ccm N (23.6°, 734 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 58.58, H 4.06, N 11.38.
Gef. » 58.35, » 4.41, » 11.48.
» » 58.27, » 4.11, » 11.72.
» » 58.40, » 4.29.
» » 58.51, » 4.32.

[1]) Diese Berichte **22**, 177; Georg Cohn, Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate, S. 166, No. 208.

[2]) Diese, auf Hydrolyse beruhende Erscheinung wurde von Knorr unter anderen orthoständigen Dicarbonsäuren auch bei der Carbopyrotritarsäure und der Dimethylpyrroldicarbonsäure beobachtet. (Diese Berichte 17, 2868; 18, 1563.) — Die wässrige Lösung des primären Salzes reagirt gegen Lakmus sauer.

1-Phenyl-3-methylisopyrazol,



entsteht aus der bei 248° schmelzenden Dicarbonsäure, wenn man aus ihr durch Erhitzen über den Schmelzpunkt vorsichtig Kohlensäure abspaltet, dann bei gewöhnlichem Luftdruck den im Kolben verbleibenden Rest überdestillirt und das Destillat, in welchem sich zuweilen eine geringe Menge krystallisirender Substanz befindet, nochmals bei 744 mm fractionirt. Das gewonnene Oel wird dann mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet. Fractionirt man, so geht die Hauptmenge als dickes, schwach gelblich gefärbtes, nicht erstarrendes Oel von chinolinartigem Geruch bei 255—265° über. Das aus ihm durch längeres Kochen mit Jodmethyl am Rückflusskühler dargestellte Jodmethylat schmolz nach mehrmaligem Auswaschen mit heissem Benzol bei 287° [1]).

Analyse des gelben Oeles:

0.0770 g Sbst.: 0.2145 g CO_2, 0.0450 g H_2O.
0.2125 g Sbst.: 0.5920 g CO_2, 0.1190 g H_2O.

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. C 75.44, H 6.32,
Gef. » 75.47, 75.97, » 6.49, 6.22.

Versetzt man eine nicht zu concentrirte, kalte, wässrig-salzsaure Lösung der Base mit überschüssigem Platinchlorid, so krystallisirt ihr »Platindoppelsalz« in grossen, gelben, derben, gezackten Platten aus, welche scharf bei 198° schmelzen.

Vier Platinbestimmungen ergaben die folgenden Zahlen:

0.1147 g Sbst.: 0.0307 g Pt.
0.1505 g Sbst.: 0.0405 g Pt.
0.1721 g Sbst.: 0.0467 g Pt.
0.1935 g Sbst.: 0.0515 g Pt.

Ber. Pt 26.79. Gef. Pt 26.77, 26.91, 27.14, 26.61.

Ueber die aus anderen Diazoverbindungen und Diacetbernsteinsäureester entstehenden Pyrazolderivate werden wir demnächst weiter berichten.

[1]) Knorr, Ann. d. Chem. 278, 266; Claisen, Ann. d. Chem. 278, 291.

441. Daniel Strömholm: Ueber Diäthylendisulfidthetin.

(Eingegangen am 23. October.)

Die Thetinverbindungen unterscheiden sich von den Sulfinverbindungen dadurch, dass sie in ihren organischen Radicalen saure Gruppen (Carboxylgruppen) enthalten. Durch Addition von einer monohalogensubstituirten Fettsäure zu einem Alkylsulfid oder von einem Alkylhaloïd zu einem carboxylhaltigen Sulfid bekommt man die Verbindungen $R_2S<^{CH_2 . CO_2H}_{Ac}$, die ich im Folgenden (sauer reagirende) »Thetinsalze« nenne. (Von Crum-Brown wurde der Körper $(CH_3)_2S<^{CH_2 . CO_2H}_{Br}$ »Hydrobromid of Dimethylthetine« genannt.) Die Verbindungen $R_2S<^{CH_2 . CO}_{O}$ nenne ich »freie Thetine« (oder Thetinanhydride), die Verbindungen $R_2S<^{CH_2 . CO_2Me}_{Ac}$, »neutrale Thetinsalze«, werden als Additionsproducte eines Salzes zum freien Thetin benannt.

Thetinverbindungen sind zuerst vom Crum-Brown und Letts (Jahresber. 1878, 681) dargestellt, welche vom Dimethylthetin einige Salze $R_2S<^{CH_2 . CO_2H}_{Ac}$, freies Thetin und auch Platinchlorid- und Bromblei-Doppelsalze beschrieben, sowie weiter Diäthyl-, Dipropyl- und Diisobutyl-Thetinverbindungen untersuchten. Carrara (Gazz. Ch. ital. 28, I, 493) stellte Methyläthyl-, Dimethyl-α-propionyl- und Dimethyl-β-propionyl-Thetin dar und untersuchte speciell das kryoskopische Verhalten ihrer Derivate. Weil die Derivate dieser Thetine meistens zerfliesslich und schwer krystallisirbar sind, sind sie als Untersuchungsobjecte viel weniger verwendbar, als die gut krystallisirenden Derivate des unten beschriebenen Diäthylendisulfidthetins. Quecksilberhaloïddoppelsalze einiger Thetine habe ich schon (diese Berichte 31, 2283) beschrieben. Die unten beschriebenen Untersuchungen sind schon theilweise in schwedischer Sprache (Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl. 1895, 673 und 1896, 437) sowie in meiner Doctorabhandlung (Upsala 1899) publicirt.

Die Salze $R_2S<^{CH_2 . CO_2H}_{Ac}$ unterscheiden sich von gewöhnlichen Salzen, z. B. $R_3S\,Ac$, dadurch, dass sie saure Eigenschaften besitzen. Die Haloïdsalze sind das Ausgangsmaterial für alle Thetinverbindungen, andere hierher gehörenden Salze werden aus den Haloïdsalzen mit Silbersalzen oder aus freiem Thetin mit Säuren erhalten. — Carrara, welcher das kryoskopische Verhalten einiger solcher Salze, nämlich

$CH_3(C_2H_5)(CH_2 . CO_2H)S . Br$ und $(CH_3)_2\left(CH<^{CH_3}_{CO_2H}\right)S . Br$

untersuchte, fand für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in ziemlich verdünnten Wasserlösungen Werthe, die zwischen 50.5 und 45.15 lagen, berechnet für zwei Ionen 37, für drei 55.5.

Mit diesen Zahlen kann man die Resultate einer von Bredig (Zeitschr. phys. Chem. 13, 323) über das elektrolytische Leitungsvermögen verdünnter Lösungen von Betaïnchlorid bei 25° mitgetheilten Untersuchung vergleichen:

Vol.	M_v	μ_v	100 x	k_3/k_4
64	273	103	61.4	0.066×10^3
128	308	106	72.9	0.065×10^3
256	330	108	83.4	0.061×10^3
512	361	110	90.6	0.059×10^3
1024	373	111	94.6	0.062×10^3

M_v bedeutet das bei der Verdünnung v gefundene, μ_v das unter der Annahme, dass Hydrolyse nicht stattfände, berechnete molekulare Leitungsvermögen des Chlorids, 100 x die Procente hydrolysirten Salzes nach der Formel $x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{HCl} - \mu_v}$ (wo μ_{HCl} das nahezu constante Leitungsvermögen der Chlorwasserstoffsäure, 383, ist) berechnet. k_3 ist die Dissociationsconstante der Basis, k_4 diejenige des Wassers.

Diese Verhältnisse könnten so gedeutet werden, dass die Thetin- und Betaïn-Salze in einem ausserordentlich hohen Grade hydrolysirt seien, was, wie man sieht, Bredig und auch Carrara annehmen. Ich finde in dieser Annahme bedeutende Schwierigkeiten. Die Zahl k_3/k_4, welche die Stärke der Basis im Vergleich mit Wasser zeigt, ist für Betaïn 0.063×10^3, für Anilin 41×10^3, also etwa 650-mal grösser. Während Verbindungen wie $C_6H_5(C_2H_5)_2N.OH$, $(CH_3)_3(CH_2J)N.OH$ (Bredig), $(C_6H_5)_2J.OH$ (Sullivan) und überhaupt alle Derivate des Ammoniumtypus von Elementen der 5., 6. oder 7. Reihe mit noch so negativen Substituenten Basen von der Stärke der Alkalien sind, würde eine Carboxylgruppe in β-Stellung die Stärke beinahe zur Grössenordnung des Wassers herabsetzen. (Vergleiche: 100 K für Malonsäure $CH_2<^{CO_2H}_{CO_2H} = 0.158$; für Monochloressigsäure $Cl.CH_2.CO_2H = 0.155$; für Dichloressigsäure $Cl_2CH.CO_2H = 5.14$ (Ostwald).

Die Producte der Hydrolyse würden $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{Ac}$ und $R_3N<^{CH_2.CO_2H}_{OH}$ sein; die freien Thetine und Betaïne müssten als Salze einer sehr schwachen Basis mit einer sehr schwachen Säure in Wasserlösung fast völlig zum Hydrate hydrolysirt sein. Ich werde bald zeigen, dass dies beinahe sicher nicht der Fall ist.

Zuvor will ich gleich erwähnen, dass die von Bredig und Carrara gefundenen Thatsachen meines Erachtens so zu deuten sind, dass z. B. in $(CH_3)_3N<^{CH_2.CO_2H}_{Cl}$ nicht nur das Chlor wie bei einem gewöhnlichen Alkalisalze abdissociirt ist, sondern auch das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe in weit höherem Grade, als bei gewöhnlichen organischen Säuren ionisirbar ist; die Dissociationsproducte wären dann $\overset{+}{H}$, Ac und nicht leitendes $(CH_3)_3N\diagup^{CH_2CO_2(-)}_{(+)}$. Die von Bredig gefundenen Zahlen sind mit dieser Annahme ebenso gut wie mit der Annahme der Hydrolyse vereinbar. Wenn man (ungenau) annimmt, dass bei der Verdünnung 64 alles Chlor schon abdissociirt sei, und dass also die Zunahme des Leitungsvermögens bei weiterer Verdünnung nur auf der grösseren Wanderungsgeschwindigkeit des H-Ions im Vergleich mit derjenigen des Ions $(CH_3)_3N\diagup^{CH_2.CO_2H}_{(+)}$ beruhe, so geht die Formel $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ in $\alpha = \frac{M_v - \mu_{Cl} - \mu_{R\,Ion}}{\mu_{HCl} - \mu_{Cl}}$ über, (μ_{Cl} ist das Leitungsvermögen des Chloratoms, 71, $\mu_{R\,Ion}$ dasjenige der noch vorhandenen Menge von $(CH_3)_3N\diagup^{CH_2.CO_2H}_{(+)}$-Ionen, deren molekulares Leitungsvermögen sich aus Bredig's Zahlen zu 43 berechnet). Wenn man nach dieser Formel, welche der von Bredig benutzten ziemlich ähnlich ist, und der Formel $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$ die Dissociationsconstante der Säure aus dem Werthe von Bredig für $v = 64$ berechnet, so ergiebt sich $k = 0.0133$, also ungefähr viermal kleiner, als bei der Dichloressigsäure:

v	100 α (gef.)	100 α (ber.)
64	59.2	—
128	72.1	70.9
256	83.7	81.7
512	91.7	88.5
1024	96.1	95.3

Diese Werthe stimmen in Anbetracht der Ungenauigkeit der gemachten Voraussetzung, das Chlor sei schon bei der Verdünnung 64 völlig ionisirt, doch so gut, dass man wohl behaupten darf, die von Bredig gefundenen Werthe können zwischen den beiden Hypothesen der Hydrolyse oder Dissociation nicht entscheiden.

In der That ist die starke Säurenatur der Thetin- und Betaïn-Salze garnicht überraschend. Ostwald (Zeitschr. phys. Chem. 9, 553) sagt, je näher bei einem zweiwerthigen negativen Ion (bei zweibasischen Säuren) die Ladungen liegen, um so schwächere Ionisationstendenz habe das zweite (und um so grössere das erste) Wasserstoff-

atom. Noyes sagt (Zeitschr. phys. Chem. 11, 495), die Dissociationsconstante des sauren Salzes einer zweibasischen Säure sei um so kleiner, je näher die Carboxylgruppen liegen. Ebenso sind nach Bredig bei Diaminen die basischen Eigenschaften der zweiten Amido-Gruppe um so schwächer, je näher sich die Amido-Gruppen befinden. Wenn also die Gegenwart einer negativen Ladung im Moleküle die Abscheidung von H-Ionen erschwert, ist es nicht erstaunlich, dass eine positive Ladung dieselbe erleichtert; eine elektrische Ladung, die auf die an anderen Stellen des Moleküls befindliche Elektricität vertheilend wirkt, muss die Abdissociation von mit gleichnamiger oder ungleichnamiger Elektricität geladenen Ionen begünstigen bezw. erschweren.

Welches auch die Ursache der grossen Ionenzahl in den Lösungen der Thetinsalze sei, so müssen Thetinsalze schwacher Säuren in Wasserlösung sich zum grössten Theil in Thetin und undissociirte Säure umsetzen, weil die Ionen H und Ac sich zu HAc vereinen; wenn diese flüchtig ist, bekommt man beim Verdunsten der Lösung freies Thetin. So verhalten sich Fluorid, Acetat, Sulfit, daher addirt Thetin in Lösung nicht CO_2 oder HCN, wie schon Crum-Brown gefunden.

Freies Thetin kann ebensowohl wie andere Säuren auch die Säure $R_2S<^{CH_2.CO_2H}_{Ac}$ addiren, da Salze $(R_2S.CH_2.CO_2)_x\,HAc$ entstehen (x bis jetzt nur = 2); Crum-Brown beschreibt schon ein hierher gehörendes Jodid (»Hemijodid«) von Dimethylthetin. Analoge Salze vom Pyridinbetaïn nennt M. Krüger »basische«.

Die sauer reagirenden Thetinsalze $R_2S<^{CH_2.CO_2H}_{Ac}$ können natürlich Basen neutralisiren und geben dann neutrale Salze $R_2S<^{CH_2.CO_2Me}_{Ac}$. (Wenn MeAc schwerlöslich ist, fällt es aus und freies Thetin bleibt in der Lösung zurück.) Dieselben Salze werden auch erhalten, wenn Lösungen von Thetin und von MeAc gemischt werden. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das neutrale Thetinsalz aus; wenn es nicht krystallisirbar ist, scheiden sich, gewöhnlich erst nach längerer Zeit, das Salz MeAc und Thetin (oder eines von beiden) aus. Etwas Aehnliches kann auch bei den sauer reagirenden Salzen, z. B. dem Tartrat, geschehen.

Die Thetine geben Doppelsalze, die theils Derivate der sauer reagirenden Salze, z. B. $[R_2(CH_2.CO_2H)S]_2PtCl_6$ und $R_2(CH_2.CO_2H)SCl + 6HgCl_2$, theils solche der neutralen Salze, z. B. $R_2S<^{CH_2.CO_2.PbBr}_{Br} + x\,PbBr_2$ und $R_2S<^{CH_2.CO_2.HgCl}_{Cl} + 2HgCl_2$, sind.

Wenn die Lösung eines Thetinhaloïds mit Silberoxyd geschüttelt wird, bekommt man das freie Thetin, $R_2S<^{CH_2.CO}_{O}$, das den Sulfinhydraten völlig unähnlich ist, weil jenes ein Salz, diese Basen sind. Dagegen geben die Ester (Letts) Hydrate, deren basische Eigenschaften daraus hervorgehen, dass sie wie die analogen, besser untersuchten Betaïnderivate bald verseift werden. Eine Lösung des freien Thetins, mit einem Mol.-Gew. Kaliumhydrat vermischt, enthält ein Salz $R_2S<^{CH_2.CO_2K}_{OH}$ von den Eigenschaften der Sulfinhydrate. Während das Hydrat $S<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>S<^{R}_{OH}$, leicht in Wasser und »Sulfuran«, $CH_2:CH.S.CH_2.CH_2.S.R$, zerfällt (V. Meyer), geschieht etwas Aehnliches bei dem Thetin $S<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>S<^{CH_2.CO}_{O}$ nicht; aber nach dem Zusatze eines Mol.-Gew. Kaliumhydrat zerfällt das entstandene Hydrat, $S<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>S<^{CH_2.CO_2K}_{OH}$, leicht in Wasser und das Kaliumsalz der Säure $CH_2:CH.S.CH_2.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. Man kann nicht, um die Hydratformel des freien Thetins aufrecht zu halten, annehmen, dass die Gruppe CO_2K (und CO_2R in den Estern) nicht wie CO_2H die Fähigkeit habe, die basischen Eigenschaften der Hydroxylgruppe zu vernichten, denn das Salz muss in K, OH und $R_2S<^{CH_2.CO_2(-)}_{(+)}$ ionisirt sein. Man kann auch nicht annehmen, dass die Lösung K, OH und $R_2S<^{CH_2.CO_2H}_{OH}$ enthalte, denn dann würde die Analogie mit der Sulfuranbildung schwinden, auch sollte dann die Carboxylgruppe völlig aller sauren Eigenschaften entbehren (das Kaliumhydrat behält seinen Titer). Es bleibt nur übrig, die Anhydridformel des Thetins anzunehmen, die nur mit der Annahme vereinbar ist, die Salze $R_2S<^{CH_2.CO_2H}_{Ac}$ seien elektrolytisch, nicht hydrolytisch dissociirt.

Die freien Thetine sind wie Salze im Allgemeinen viel löslicher in Wasser und auch in Alkohol, als in Aether. (Vergleiche das mehr an innere Anhydride oder an schwer ionisirbare Salze ($HgCl_2$), als an gewöhnliche Salze erinnernde Verhalten der Phosphorbetaïne und Phosphorketobetaïne von Michaelis.) Sie krystallisiren oft mit einem Moleküle Wasser, das erst im Vacuum weggeht, welches Verhalten die Hydratformel einigermaassen gestützt hat. (Doch werden einige Thetine, wie das leichtlösliche $CH_3(C_2H_5)S<^{CH_2.CO}_{O}$ (Carrara) und das schwerlösliche $Cl_2Pt\left[S<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>S<^{CH_2.CO}_{O}\right]_2$ sogleich

aus der Wasserlösung ohne Krystallwasser erhalten.) Diäthylendisulfidthetin krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser; wenn das Krystallwasser entfernt wird, bekommt man sogleich wasserfreies Thetin, eine wahrnehmbare Verbindung mit 1 H_2O wird nicht intermediär gebildet. (Ueber die eigenthümlichen Verhältnisse bei der Entwässerung des Diäthylendisulfidthetins siehe unten.)

Eine, wie es scheint, für die Thetine allgemeine Reaction findet bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Haloïdsalze der Thetine statt. Zuerst wird wahrscheinlich eine Verbindung $R_2S<\begin{matrix}C(Hal)_2 . CO_2H\\Ac\end{matrix}$ gebildet, die sehr leicht unter Verlust von Kohlendioxyd in die Verbindungen $R_2S<\begin{matrix}CHCl_2\\Ac\end{matrix}$ bezw. $R_2S<\begin{matrix}CHBr_2\\Ac\end{matrix}$ übergeht. Etwas Aehnliches wird von M. Krüger bei der Besprechung der Einwirkung von Brom auf freies Pyridinbetaïn nicht erwähnt.

Diäthylendisulfidthetinverbindungen,

$$S<\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}>S<\begin{matrix}CH_2 . CO_2H\\Ac\end{matrix}$$

Das Ausgangsmaterial ist Diäthylendisulfid, das aus Aethylenmercaptan dargestellt worden ist. Aethylenmercaptan habe ich in folgender Weise gewonnen. Aethylenbromid, in Alkohol gelöst, wurde allmählich mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten, concentrirten Auflösung der berechneten Menge Kaliumhydrat in Alkohol versetzt. Anfangs wurde zur Einleitung der Reaction, die bei 40—45° beginnt, erwärmt und dann die Temperatur auf 45 — 55° gehalten. Die bei höherer Temperatur eintretende heftige Gasentwickelung, die von der Bildung von Polyäthylenthioglykolen begleitet wird, ist zu vermeiden. Daher kann man nicht Aethylenchlorid verwenden, das erst über 60° zu reagiren beginnt. (Die Gasentwickelung beruht wahrscheinlich auf einer Reaction, welche dem von Cardius beobachteten Vorgang: $C_3H_5(OH)_2Cl + 2KSH = KCl + H_2S + C_3H_5(OH)_2(SK)$ analog ist.) Nach beendigter Reaction wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destillirt, das Destillat mit Bleiacetat gefällt, dann zuerst Alkohol und Aethylenbromid, endlich, nach dem Zusatz überschüssiger Schwefelsäure, das Aethylenmercaptan mit Wasserdampf abdestillirt. Ausbeute 40 — 50 pCt. der theoretischen. Aus Aethylenmercaptan wurde Diäthylendisulfid nach der Vorschrift von V. Meyer (diese Berichte 29, 3259) dargestellt. Es ist einleuchtend, dass es für diesen Zweck nicht nothwendig ist, den Mercaptan zu isoliren. V. Meyer hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Aethylenmercaptannatrium auf $CH_2Br . CHBr . CH_3$ kein krystallisirendes Product zu erhalten ist; ähnliche

Resultate habe ich bei Versuchen mit $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$ erhalten.

Diäthylendisulfidthetin. $S<\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}>S<\begin{matrix}CH_2.CO\\O\end{matrix}$.

Die Wasserlösung des Bromids wurde mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt, filtrirt und dann auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine leichte weisse Kruste zurückblieb. Diese wurde in wenig warmem Wasser gelöst und von einer geringen Menge eines silberhaltigen Rückstandes abfiltrirt oder auch mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Erkalten krystallisirte das Thetin in langen, weissen Nadeln aus. Es ist in Wasser und auch in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung effloreseirt gern; sie reagirt neutral und schmeckt bitter. Aus Wasser sowohl wie aus Alkohol krystallisirt das Thetin mit 2 Mol. Krystallwasser. Es schmilzt bei 108—109°.

$C_6H_{10}S_2O_3 + 2H_2O$. Ber. C 33.64, H 6.54.
Gef. » 33.59, » 6.82.

Die Krystallwasser-Verbindung hat sich bei manchen Versuchen im gewöhnlichen Exsiccator völlig beständig erwiesen. Dagegen entweicht das Wasser im Vacuum. 0.4269 g verlieren 0.0710 g = 16.63 pCt. Wasser. Das Meiste ging schon während der ersten drei Tage weg, der Rest sehr langsam. Aber auch im gewöhnlichen Exsiccator verliert das Thetin sein Krystallwasser unter Umständen. 1.1240 g verloren im Exsiccator Anfangs nichts; aber als während einer Stunde des Tages directes Sonnenlicht in den Exsiccator fiel, wurden 0.1868 g = 16.62 pCt. verloren; während der ersten 24 Stdn. 0.0052 g, dann während sieben Tagen ziemlich constant 0.0210 g des Tages; der letzte Theil, wie immer, sehr langsam. 0.4376 g, aus heisser, concentrirter Lösung krystallisirt, verloren 0.0715 g = 16.34 pCt. Wasser, am ersten Tage 0.0044 g, dann 0.0120 g pro Tag. 0.2472 g verloren Anfangs nichts, aber nach dem Zusatz von 0.03 g wasserfreien Thetins 0.0480 g = 16.53 pCt. Aus ziemlich starker Essigsäure krystallisirte ein mit wenig Acetat gemischtes Thetin, das in einigen Fällen sein Krystallwasser im Exsiccator verlor. Thetin, das im Vacuumexsiccator eine Zeit lang gestanden hat, sodass die Reaction begonnen hat, verliert im gewöhnlichen Exsiccator das Krystallwasser. Es scheint auch nach einem Versuche, als ob Thetin, das sehr lange aufbewahrt worden ist, die Fähigkeit bekommt, das Wasser im gewöhnlichen Exsiccator zu verlieren. Dass in den verschiedenen Versuchen die während derselben Zeit abgegebenen Wassermengen nicht vergleichbar sind, beruht natürlich auf verschiedener Zusammensetzung der Exsiccatorschwefelsäure. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass krystallwasserhaltiges Thetin, das

längere Zeit im Exsiccator ohne Veränderung aufbewahrt werden kann, sein Wasser völlig verliert, wenn es auf irgend eine Weise mit minimalen Mengen wasserfreien Thetins vermischt wird; hierbei wird eine fassbare Verbindung mit 1 Mol. Wasser nicht intermediär gebildet, denn die Zersetzungsgeschwindigkeit ist constant, nachdem eine gewisse Menge des wasserfreien Thetins entstanden. Die Dissociationsgeschwindigkeit der Wasserverbindung, die unter gewöhnlichen Umständen unermesslich klein ist, steigt also in Folge katalytischer Einwirkung der wasserfreien Verbindung (die natürlich schneller im Vacuum entsteht) zu einem gewissen messbaren Werth. Die Erklärung dieser Katalyse ist vielleicht darin zu suchen, dass das hygroskopische wasserfreie Thetin unmittelbar benachbarten Molekülen der Krystallwasserverbindung Wasser entnimmt, wobei zum Theil eine Verbindung mit 1 Mol. Wasser, die grössere Dissociationstension, als die Verbindung mit 2 Mol. Wasser besitzt, entsteht.

$C_6H_{10}S_2O_2 + 2\,H_2O$. Ber. H_2O 16.82.
Gef. » 16.34, 16.53, 16.63, 16.62.

Das wasserfreie Thetin wird als atlasglänzende, weisse Schuppen erhalten. Ein Schmelzpunkt kann nicht angegeben werden; gewöhnlich zersetzt sich die Substanz ein wenig über 130°, aber wenn das gefüllte Capillarrohr im Exsiccator lange getrocknet und dann sehr schnell erhitzt wurde, hielt sie sich bis ungefähr 145° unverändert und kochte dann fort.

$C_6H_{10}S_2O_2$. Ber. C 40.45, H 5.62.
Gef. » 40.13, » 6.46.

Die Substanz ist sehr hygroskopisch, was auch die Analyse weniger zufriedenstellend macht; 0.1480 g nahmen an der Luft in 24 Stdn. 0.0273 g Wasser auf und dann nichts weiter. Sie hielt dann 15.56 pCt. Wasser; im Exsiccator wurde das Wasser wieder verloren.

Die sauer reagirenden Salze $SC_4H_8S{<}^{CH_2.CO_2H}_{Ac}$ wurden theils aus dem Bromide durch Behandlung mit Silbersalzen, theils aus dem freien Thetin mit Säuren erhalten. Die neutralen Salze

$$SC_4H_8S{<}^{CH_2.CO_2Me}_{Ac}$$

wurden aus den sauren Salzen durch Neutralisation mit angemessenen Metallverbindungen oder durch directe Verbindung von Thetin mit einem Salze in Lösung dargestellt. Diese Methode ist besonders vortheilhaft, wenn das einfache Salz in Alkohol löslich und das neutrale Thetinsalz, was oft der Fall ist, darin unlöslich ist. Man kann dann, wenn das Salz MeAc im Ueberschuss zugesetzt ist, das Thetinsalz durch Auskochen des zur Trockne verdunsteten Gemisches mit Alkohol rein erhalten.

Diäthylendisulfidthetinbromid, $SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2H}_{Br}$, ist das Ausgangsmaterial für die Verbindungen des Thetins. Aequivalente Mengen von Diäthylendisulfid und Bromessigsäure wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch wurde zuerst durch Schmelzen der Säure flüssig und erstarrte dann zur festen Masse. Aus der filtrirten Lösung krystallisirte beim Erkalten das Thetinbromid in weissen Krusten oder in büschelförmig vereinigten Prismen aus, deren Durchschnitt beinahe quadratisch, nur wenig schiefwinkelig war; oft durchsetzten zwei Krystalle einander unter Bildung eines etwas schiefwinkeligen Kreuzes.

$C_6H_{11}S_2O_2Br$. Ber. C 27.80, H 4.25, S 24.71, Br 30.89.
Gef. » 27.80, » 4.48, » 24.79, » 30.81.

Bei der Schwefelbestimmung ist, wie immer im Folgenden, Klason's Methode benutzt. — Das Bromid schmilzt beim langsamen Erhitzen bei 159° zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die wenige Grade höher, sich zu zersetzen anfängt. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer (1 : 7—8), wenig in Alkohol löslich. Es hat, wie manche andere, saure Thetinsalze, Tendenz zur Bildung übersättigter Lösungen. Die Lösung reagirt sauer, sie schmeckt sowohl bitter als sauer. Beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz, wiewohl unbedeutend, in Bromessigsäure und Diäthylendisulfid, das sich im Destillat absetzt.

Diäthylendisulfidthetinbromcalcium,

$$\left[SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2}_{Br}\right]_2Ca + 5H_2O.$$

Die concentrirte Lösung setzte lange, schmale, ziemlich dicke, schiefe Blätter ab, die in der Mutterlauge wasserhell waren, aber an der Luft schnell verwitterten. Das Salz verlor sein Krystallwasser langsam im Exsiccator, schnell im Luftbade bei 60°.

$(C_6H_{10}S_2O_2Br)_2Ca + 5H_2O$. Ber. H_2O 13.94. Gef. H_2O 13.25.

$(C_6H_{10}S_2O_2Br)_2Ca$. Ber. Ca 7.19, Br 28.75.
Gef. » 7.01, » 28.50.

Diäthylendisulfidthetinbrombaryum,

$$\left[SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2}_{Br}\right]_2Ba + 4H_2O.$$

Es ist dem eben beschriebenen Salze ähnlich, aber luftbeständig; das Krystallwasser ging nicht im Exsiccator fort; es wurde im Luftbade bei 70° bestimmt.

$(C_6H_{10}S_2O_2Br)_2Ba + 4H_2O$. Ber. H_2O 9.92, Br 22.04.
Gef. » 9.80, » 22.06.

Weitere Salze des Bromids. Alkalisalze sind nicht in festem Zustande erhalten worden; aus der stark eingeengten Lösung krystallisirte Thetin aus. Sie sind auch in Alkohol löslich, denn beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Thetin und Bromnatrium wurde kein Niederschlag erhalten. Das Kupfersalz ist leicht löslich; es scheidet sich in schönen, blauen Krystallen ab. Das Zinksalz krystallisirt in weissen, zerfliesslichen Blättern. Die stark eingeengte Lösung des Aluminiumsalzes erstarrte beim Erkalten zur Gallerte, die sich beim Erwärmen wieder löste; sie trocknete zur glasklaren Masse ein.

$[SC_4H_8S.CH_2.CO_2]_2HBr$. Als äquivalente Mengen Thetin und Thetinbromid gemischt wurden, fielen aus der eingeengten Lösung schöne, harte Krystalle aus, die bei 179° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{12}H_{21}S_4O_4Br$. Ber. Br 18.31. Gef. Br 18.65.

Die Lösung löste Calciumcarbonat auf; beim Eindunsten von Lösungen des Calciumsalzes wurden Massen erhalten, aus welchen Alkohol aus unbestimmbaren Ursachen sehr variirende Mengen Thetin herauslöste. -- Wenn die Lösung der Substanz mit noch einem Mol.-Gew. Thetin versetzt wurde, krystallisirte dieses besonders heraus, ein noch basischeres Salz darzustellen, ist also nicht gelungen. — Ein gemischtes »basisches« Bromid vom Sulfid- und Oxysulfid-Thetin habe ich nicht erhalten können; aus der Lösung krystallisirten theils dicke Krystalle vom Schmp. 180°, also $(SC_4H_8S.CH_2.CO_2)_2HBr$, theils lange, schmale Tafeln vom Schmp. 168°, wahrscheinlich $(OSC_4H_8S.CH_2.CO_2)_2HBr$.

Diäthylendisulfidthetinchlorid, $SC_4H_8S{<}\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\Cl\end{matrix}$, ist dem Bromid ähnlich; es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 167° (nach vorhergegangener Sinterung).

$C_6H_{11}S_2O_2Cl$. Ber. Cl 16.56. Gef. Cl 16.56.

Diäthylendisulfidthetinchlorcalcium,

$$\left[SC_4H_8S{<}\begin{matrix}CH_2.CO_2\\Cl\end{matrix}\right]_2Ca + 5\,H_2O,$$

ist dem entsprechenden Bromsalze ähnlich; es verliert Wasser zum Theil schon im Exsiccator, völlig im Luftbade bei 70°.

$(C_6H_{10}S_2O_2Cl)_2Ca + 5\,H_2O$. Ber. H_2O 16.13. Gef. H_2O 15.93.

$(C_6H_{10}S_2O_2Cl)_2Ca$. Ber. Ca 8.56, Cl 15.18.
Gef. » 8.69, » 15.06.

Thetinchlorid und Eisenchlorid. Als Alkohollösungen von Thetin und (wasserhaltigem) Eisenchlorid gemischt wurden, wurde ein gelbbrauner, in Wasser sehr löslicher Niederschlag erhalten, der mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse

ergab 4.33 pCt. Wasser, das bei 100° entwich, 14.83 pCt. Eisen und 17.70 pCt Chlor (Fe : Cl = 1 : 1.9) — ein Resultat, das auf ein Gemisch von etwa 85 pCt. $SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2.Fe<^{OC_2H_5}_{Cl}}_{Cl} + H_2O$ und 15 pCt. $SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2.Fe(OC_2H_5)_2}_{Cl}$ deutet. Wenn Wasserlösungen von Thetin und Eisenchlorid auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurden, blieb eine rothe Masse zurück; die Analyse deutete auf die Formel $SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2.FeCl_2}_{Cl}$, wobei etwas Chlor durch Hydroxyl ersetzt ist.

Das Salz $HgCl_2 + SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2.HgCl}_{Cl} + 2\,HgCl_2$ ist früher (l. c.) beschrieben.

Diäthylendisulfidthetinjodid. Die farblose Lösung von Jodid und Jodwasserstoffsäure wurde beim Eindunsten auf dem Wasserbade stark gelb; beim Erkalten schieden sich lange, weiche, violette Nadeln aus, und die Flüssigkeit ward wieder farblos. Die violette Substanz, sicherlich ein Superjodid, konnte wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht in zur Analyse geeignetem Zustande erhalten werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure wieder gelb und setzte theils Superjodid, theils weisse, schiefwinkelige Prismen (Jodid oder vielleicht »basisches« Jodid) ab, die bei 130° zur dunkelrothen Flüssigkeit schmolzen.

Diäthylendisulfidthetinjodbaryum,

$$\left[SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2}_{J}\right]_2 Ba + 4\,H_2O.$$

Eine Wasserlösung von Thetin und Jodbaryum wurde im Kölbchen zur Trockne verdampft und überschüssiges Jodbaryum durch Auskochen mit Alkohol weggenommen. Die rein weisse Masse verlor im Exsiccator nichts, und da die Substanz sich schon bei 70° zersetzte, konnte das Wasser nicht bestimmt werden.

$(C_6H_{10}S_2O_2J)_2Ba + 4\,H_2O$. Ber. J 30.97, Ba 16.73.
Gef. » 30.82, » 16.87.

Diäthylendisulfidthetinbisulfat, $SC_4H_8S<^{CH_2.CO_2H}_{O.SO_2.OH}$, wurde aus Thetin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure erhalten; die stark eingeengte Lösung krystallisirte nicht, aber auf Zusatz von wenig Alkohol erstarrte die übersättigte Lösung bald zu einer weissen Masse. Als eine Lösung des reinen Salzes freiwillig verdampfte, wurden wohl ausgebildete Krystalle erhalten.

$C_6H_{10}S_2O_2 + H_2SO_4$. Ber. SO_3 29.00. Gef. SO_3 29.10.

Die Salze des Bisulfates und auch des Sulfates sind in Wasser sehr leicht löslich. Wenn mit Kalium-, Kupfer- oder Mangan-Carbonat neutralisirte Lösungen des eben beschriebenen Salzes im Exsiccator ver-

dunsteten, krystallisirten nur einfaches Salz und Thetin aus. Als eine Lösung von Kupfersulfat und überschüssigem Thetin auf dem Wasserbade eingedampft wurde, wurde das Thetinsalz als ein blauer Syrup erhalten, der bei Zusatz von Alkohol in eine pflasterähnliche, beim Aufbewahren im Exsiccator nicht völlig erstarrende, an der Luft zerfliessende Masse überging.

Diäthylendisulfidthetinnitrat, $SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\O.NO_2\end{matrix}+H_2O$.

Dieses Salz wurde aus dem Bromid mit einer berechneten Menge Silbernitrat dargestellt; es krystallisirt in langen, schmalen Blättern; giebt leicht übersättigte Lösungen. Die Krystalle verwittern wenig an der Luft, verlieren aber im Exsiccator leicht das Krystallwasser. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 109°, das wasserfreie unter lebhafter Gasentwickelung bei 130°.

$C_6H_{11}S_2NO_5 + H_2O$. Ber. H_2O 6.95. Gef. H_2O 6.77.

Diäthylendisulfidthetinsilbernitrat, $SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2.CO_2Ag.\\O.NO_2\end{matrix}$

Die Lösung des Nitrats wurde mit Silberoxyd neutralisirt, dann zuerst auf dem Wasserbade, schliesslich im Exsiccator verdunstet. Die Lösung blieb längere Zeit klar, dann krystallisirte das Salz sehr schnell in scheinbar amorphen, kleinen Kugeln aus, die sich unter dem Mikroskope als eine verfilzte Masse langer, sehr feiner Nädelchen erwiesen.

$C_6H_{10}S_2NO_5Ag$. Ber. Ag 31.03. Gef. Ag 30.95.

Das Silbersalz und Jodmethyl gaben bei 70° Jodsilber und eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Substanz, die nicht in zur Untersuchung genügender Menge erhalten wurde.

Diäthylendisulfidthetinbenzolsulfonat, $SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2.CO_2H.\\O.SO_2.C_6H_5.\end{matrix}$

Grosse, wohl ausgebildete, leicht lösliche Tafeln von Schmp. 171°.

$C_{12}H_{16}S_3O_5$. Ber. C 42.86, H 4.76.
Gef. » 43.15, » 5.09.

Diäthylendisulfidthetintrichloracetat, $SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\O.CO.CCl_3\end{matrix}$

wurde als eine porzellanähnliche Masse, die bei 91° unter heftigem Aufkochen schmolz, erhalten. Die Analyse wurde mit exsiccatortrockner Substanz ausgeführt.

$C_8H_{11}S_2O_4Cl_3$. Ber. S 18.77. Gef. S 18.91.

Das Baryumsalz, $(C_8H_{10}S_2O_4Cl_3)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in langen Prismen.

$(C_8H_{10}S_2O_4Cl_3)_2Ba + 5HO$. Ber. H_2O 9.89. Gef. H_2O 9.37.
$(C_8H_{10}S_2O_4Cl_3)_2Ba$. » Ba 16.70. » Ba 16.66.

Das Benzoat wurde beim Verdunsten einer Alkohollösung der Componenten als Syrup erhalten, aus welchem Wasser Benzoësäure

ausfällte. Weder Bitartrat noch Phosphat der Thetins liessen sich in fester Form erhalten.

Diäthylendisulfidthetinpikrat. In Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln vom Schmp. 149°; die Substanz ist in Wasser schwer löslich.

$C_{12}H_{13}S_2O_9N_3$. Ber. S 15.72. Gef. S 15.68.

Diäthylendisulfidthetinfluorid, $SC_4H_8S{<}\begin{matrix}CH_2CO_2H\\F\end{matrix} + I$ od. $2H_2O$. Eine concentrirte Thetinlösung wurde mit einem grossen Ueberschusse starker Fluorwasserstoffsäure versetzt, beim freiwilligen Verdunsten wurden lange schöne Krystalle erhalten, die gut abgepresst wurden. Das Salz verlor langsam im Exsiccator, schnell bei 80° 1 Mol. Krystallwasser. Eine Fluorbestimmung deutete darauf hin, dass die Substanz noch 1 Mol. Wasser enthielt, welches aber nicht direct bestimmt werden konnte.

$C_6H_{11}S_2O_2F + 2H_2O$. Ber. $1H_2O$ 7.71.
$C_6H_{11}S_2O_2F + 1H_2O$. » H_2O 8.33. Gef H_2O 8.24, 7.98.

Analyse der exsiccatortrocknen Substanz:

$C_6H_{11}S_2O_2F + H_2O$. Ber. F 8.80.
$C_6H_{11}S_2O_2F$. » » 9.59. Gef. F 8.86.

Die exsiccatortrockne Substanz schmilzt unter Aufkochen bei 136°. Das Fluorid ist in Wasser leicht löslich; aus der Lösung ging beim Erhitzen Fluorwasserstoff weg, und beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirte freies Thetin (nicht völlig rein) aus. Die Fluoridlösung nimmt Silberoxyd auf, beim freiwilligen Verdunsten blieb eine schwarze, schmierige Masse zurück; doch erhielt ich ein Mal schöne Krystalle von unbekannter Zusammensetzung.

Diäthylendisulfidthetinacetat, $SC_4H_8S{<}\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\O.COCH_3\end{matrix} + {}^1/_2H_2O$. Thetin wurde in Eisessig gelöst und die Lösung über Aetzkalk zur Trockne verdampft, wobei lange, wohlausgebildete Prismen zurückblieben, die im Exsiccator ihr Krystallwasser verloren und dann bei 116—117° schmolzen.

$C_8H_{14}S_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 3.64. Gef. H_2O 3.22.
$C_8H_{14}S_2O_4$. » S 26.90. » S 26.77.

Die trockne Substanz verliert über Kaliumhydrat keine Essigsäure, dagegen wird das Salz leicht von Wasser zersetzt; die wässrige Lösung riecht nach Essigsäure und lässt beim Verdunsten, gleichgültig ob in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur, reines Thetin vom Schmp. 108° zurück. Ein solches Product wurde analysirt:

$C_6H_{10}S_2O_2 + 2H_2O$. Ber. C 33.64, H 6.54.
Gef. » 34.05, » 7.05.

Aus starker Essigsäure wurde Thetin, bisweilen mit kleinen Mengen Acetat gemischt, erhalten, das oft die Eigenschaft besass, sein Krystallwasser über Schwefelsäure zu verlieren. (Siehe oben.)

Sulfit des Diäthylendisulfidthetins. Thetin (nur krystallwasserhaltiges hatte ich bei dem Versuche zu meiner Verfügung) ist in flüssigem Schwefeldioxyd äusserst leicht löslich; die gelbbraune Flüssigkeit wurde filtrirt; nachdem das Lösungsmittel weggekocht war, wurde der rückständige Syrup über Aetzkali gestellt. Er erstarrte zu einer festen, weissen Masse, die zwischen Fliesspapier gepresst und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Substanz verlor bald nichts weiter an Gewicht und entwickelte keinen Geruch, aber beim Versetzen mit einem Tropfen Wasser roch sie stark nach Schwefeldioxyd. Aus ihrer Wasserlösung krystallisirte reines Thetin (Schmp. 108°) aus. Die Substanz hielt 3.90 pCt. SO_2; das Sulfit war also zum grossen Theil zersetzt, was wohl an dem Krystallwassergehalt des Ausgangsmaterials lag. Aus dem Versuche geht indess hervor, dass ein an trockner Luft völlig beständiges, aber gegen Wasser ausserordentlich unbeständiges Thetinsulfit existirt.

Einwirkung von Alkalien auf Diäthylendisulfidthetin (Vinylthioäthylenthioglykolsäure), $CH_2:CH.S.CH_2.CH_2.S.CO_2H$. Eine Wasserlösung des Thetins wurde mit Kalilauge gemischt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet; die rückständige Masse wurde in Wasser gelöst und dann mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wodurch ein bräunliches Oel von unangenehmem Geruch ausfiel. Es ist schon von vornherein wahrscheinlich, dass die Reaction dem Zerfall der Diäthylendisulfidalkylsulfinhydrate in H_2O und ein »Sulfuran«, $CH_2:CH.S.CH_2.CH_2.S.R$, analog ist und dass also eine »Sulfurancarbonsäure«, $CH_2:CH.S.CH_2.CH_2.S.CH_2.CO_2H$, entstanden ist. Die freie Säure ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Als ihr Kaliumsalz mit Schwefelsäure versetzt wurde, fielen, neben der öligen Säure, auch in Aether schwerlösliche Krystalle aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, als voluminöse Masse von Krystallnadeln von Schmp. 122° erhalten wurden. Ihre wässrige Lösung reagirte sauer; die Substanz ist vielleicht eine polymere Modification der Sulfurancarbonsäure, aber wegen Substanzmangel wurde keine Analyse ausgeführt. Das Kaliumsalz der Sulfurancarbonsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwer löslich; die Wasserlösung wird nicht von Baryum-, Calcium- oder Kupfer-Salzen gefällt, Blei- und Silber-Nitrat geben weisse, amorphe Niederschläge, die gern verschmieren. Das Kaliumsalz wurde in folgender Weise rein dargestellt. Die Säure wurde in Alkohol gelöst, mit einem Tropfen Phenolphtalein und dann mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Es wurde dafür gesorgt, dass die Säure am Ende in geringem Ueberschuss vorhanden war. Dann wurde Aether zugesetzt, der voluminöse Niederschlag abgesaugt und dann in Wasser gelöst, die neutral reagirende Lösung nach dem Filtriren der Verdunstung im Exsiccator

überlassen. Die rückständige, weisse, wie es scheint amorphe Masse war wasserfrei.

$C_6H_9S_2O_2K$. Ber. K 18.06. Gef. K 17.93.

Baryumsalz. Freie Säure wurde in allmählich zugesetzter Barytlösung gelöst, überschüssiger Aetzbaryt durch äusserst verdünnte Schwefelsäure ausgefällt; die Lösung wurde auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Das Salz fiel als eine aus amorphen Massen bestehende Kruste aus. Nachdem es ausgefallen ist, ist es in Wasser schwer löslich; es gehört vielleicht der obengenannten (polymeren?) festen Säure zu, denn als eine Wasserlösung von dieser mit Baryt neutralisirt wurde, bekam man aus der concentrirten Lösung ein wahrscheinlich mit diesem identisches Salz. Exsiccatortrockne Substanz enthielt kein Wasser.

$(C_6H_9S_2O_2)_2Ba$. Ber. Ba 27.90. Gef. Ba 28.19, 28.01.

Ich gehe nun zur Beschreibung von Verbindungen über, bei deren Bildung auch das zweiwerthige Schwefelatom des Complexes eine Rolle spielt.

Diäthylendisulfidthetinchlorid und Platinchlorid, $PtCl_4 + SC_4H_8S{<}\begin{matrix}CH_2.CO_2H.\\Cl.\end{matrix}$ Als eine Lösung von Thetinchlorid mit Platinchlorid versetzt wurde, entstand ein amorpher, gelber Niederschlag, der zu einer sehr leichten, beim Reiben elektrischen Masse zusammentrocknete, welche Eigenschaften im Allgemeinen den amorphen Verbindungen von Platinchlorid und Sulfiden zukommen. Das Molekulargewicht ist wahrscheinlich höher, als das durch die Formel angegebene. Die Substanz ist in Natronlauge leicht löslich.

$C_6H_{11}S_2O_2Cl_5Pt$. Ber. Pt 35.35. Gef. Pt 35.20, 35.32.

Aehnliche Niederschläge von (oft unbedeutend) niedrigerem Platingehalt werden aus anderen Thetinsalzen und aus Thetin selbst mit Platinchlorid erhalten.

Diäthylendisulfidthetin und Kaliumchloroplatinit. Eine kalte, ziemlich verdünnte Lösung von 2 Mol.-Gew. Thetin wurde mit einer solchen von 1 Mol.-Gew. Kaliumchloroplatinit versetzt, wobei die violette Farbe des Platinsalzes schnell in eine rein gelbe überging. Die Lösung wurde nach einer Weile von einem unbedeutenden Niederschlag filtrirt und dann in zwei Theile getrennt. — Der eine Theil blieb bei gewöhnlicher Temperatur oder einige Zeit auf dem Wasserbade stehen. Nach längerer oder kürzerer Zeit setzte sich auf dem Boden eine dünne, gelbe, krystallinische Kruste aus der noch ziemlich verdünnten Lösung ab. Ein kleiner Ueberschuss von Thetin scheint die Abscheidung zu begünstigen. Sie zeigte sich unter dem Mikroskope als Sammlung kleiner anisotroper Krystalle; der Zersetzungspunkt lag bei 150°. Die Substanz ist in Wasser und or-

ganischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie hat die Formel $Cl_2Pt\left[SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2.CO\\O\end{matrix}\right]_2$. Eine Schwefelbestimmung nach Klason konnte (wie oft bei Körpern, die Schwefel mit Platin direct gebunden halten) wegen des heftigen Verglimmens nicht ausgeführt werden.

$C_{12}H_{20}S_4O_4PtCl_2$. Ber. C 23.15, H 3.22, Cl 11.41, Pt 31.35.
Gef. » 23.45, » 4.23, » 11.69, » 31.07, 31.26, 31.22.

Aus der Mutterlauge fiel eine gelbe, leichte Masse von derselben Zusammensetzung (Pt 30.97 pCt.) aus; auch wenn ein Ueberschuss von Thetin (Pt 30.77 pCt.) oder wenn nur 1 Mol. Thetin auf 1 Mol. K_2PtCl_4 genommen wurde, bekam ich dieselbe gelbe, krystallinische Verbindung. — Der andere Theil der Lösung wurde sogleich auf kochendem Wasserbade eingedunstet (wenn nöthig, wurde er filtrirt), bis beinahe alles Wasser weggegangen war, wobei eine in der Wärme dünnflüssige, braungelbe Flüssigkeit zurückblieb. Auf Zusatz von Alkohol wurde die Flüssigkeit bald dickflüssig und erstarrte endlich zu einer braungelben, halbkrystallinischen Masse. Diese wurde schnell ausgepresst; an der Luft wurde sie bald klebrig und zerfloss zum Theil. Beim Aufbewahren im Exsiccator erlitt die Substanz eine Veränderung, sodass sie nach einiger Zeit an Wasser nur Chlorkalium abgab, unter Zurücklassung einer gelben, unlöslichen Masse — wahrscheinlich die soeben beschriebene Substanz, obwohl völlig gute Analysen nicht erhalten wurden. Die leichtlösliche Substanz hatte nach dem Trocknen wahrscheinlich die Formel

$$Cl_2Pt\left[SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2.CO_2K\\Cl\end{matrix}\right]_2,$$

wofür auch die Analyse sprach. Die leichtlösliche Substanz kann nicht ein Chlorkalium-Additionsproduct des unlöslichen Thetins sein, weil jene in Lösung theilweise ionisirt sein muss und dann das Thetin ausfallen sollte; aber ob sie von einem Isomeren des unlöslichen Thetins oder vielleicht von einer Aquoverbindung desselben derivirt, muss ich unentschieden lassen. In der Hoffnung, diese Frage zu lösen, habe ich einige ähnliche Verbindungen dargestellt.

Diäthylendisulfidthetin und Calciumchloroplatinat. Lösungen dieser Substanzen im Verhältniss 2 Thetin : 1 $CaPtCl_6$ wurden vermischt. Aus der in der Kälte ziemlich eingeengten Lösung krystallisirten in Gruppen vereinigte, ziemlich grosse, gelbrothe Krystalle aus, die durch Abschlämmen von gelben Verunreinigungen getrennt wurden. Die Formel ist

$$Cl_4Pt\left[SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2.CO_2\\Cl\end{matrix}\right]_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O.$$

$\frac{1}{2}$ Mol. Wasser geht schon im Exsiccator weg; der Rest hat nicht direct bestimmt werden können, weil die exsiccatortrockne Substanz

noch bei 140° keine Gewichtsabnahme erleidet und bei 145° sich zu zersetzen anfängt.

$(C_6H_{10}S_2O_2)_2CaPtCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. $\frac{1}{2}H_2O$ 1.06.
Gef. » 0.96, 0.66.

$(C_6H_{10}S_2O_2)_2CaPtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Ca 4.75, Cl 25.36, Pt 23.21.
Gef. » 4.73, » 25.24, » 23.19, 23.02.

Als die oben erwähnte Lösung dagegen auf dem Wasserbade erwärmt wurde, fielen gelbe, amorphe, calciumfreie Massen aus, deren hoher Platingehalt (bis zu 36.9 pCt. Pt) zeigte, dass sie vorwiegend 1 Thetin auf 1 $PtCl_4$ enthielten. Eine ähnlich zusammengesetzte, aber krystallinische Substanz wurde erhalten, als eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Na_2PtCl_6 und 2 Mol.-Gew. Thetin auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

Diäthylendisulfidthetin und Calciumchloroplatinit. Als Lösungen von 2 Mol.-Gew. Thetin und 1 Mol.-Gew. $CaPtCl_4$ gemischt wurden, entstand ein dicker, gelber, calciumhaltiger Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Filtrate setzten sich halbkugelförmige Aggregate rother Krystalle ab. Die Formel ist

$$Cl_2Pt\left[SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2\\Cl\end{matrix}\right]_2Ca, PtCl_2 + 4H_2O.$$

Das Krystallwasser geht nicht bei 75°, dagegen vollständig bei 110° weg, wobei schon eine, wiewohl sehr geringfügige Zersetzung eintritt.

$C_{12}H_{20}S_4O_4Pt_2Cl_6Ca + 4H_2O$. Ber. H_2O 6.73, Ca 3.74, Pt 36.41.
Gef. » 7.13, » 3.48, 3.43, » 36.30, 35.92.

Als Lösungen von 4 Mol.-Gew. Thetin, 1 Mol.-Gew. $CaPtCl_4$ und überschüssiges $CaCl_2$ vermischt wurden, entstand eine gelbe Lösung; diese wurde auf dem Wasserbade, wobei sie braun ward, dann im Exsiccator verdunstet. Die syrupdicke Lösung erstarrte nach langer Zeit in Folge der Abscheidung eines weissen Salzes, das wohl Chlorcalcium war, aber von der Mutterlauge nicht befreit werden konnte. Ein Salz, $Cl_2Pt\left[SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2\\Cl\end{matrix}\right]_4Ca_2$, war wohl in der Lösung vorhanden; denn nach **Blomstrand** gehen die unlöslichen Verbindungen $Pt(R_2S)_2Cl_2$ beim Schütteln mit 2 Mol.-Gew. Alkylsulfid und Wasser in Lösung, und er nimmt an, dass in der Lösung Verbindungen $Pt(R_2S)_4Cl_2$ existiren.

Oxydiäthylendisulfidthetinverbindungen,

$$OS<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>S<\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2H\\Ac\end{matrix}.$$

Oxydiäthylendisulfidthetin, $OSC_4H_8S<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\O\end{matrix} + H_2O$.

Aus dem Bromid mit Silberoxyd. Aus syrupsdicker Lösung krystallisirten lange, harte Blätter aus, die bei 133° unter Zersetzung

schmolzen; die Substanz verliert kein Wasser im Exsiccator. Im Vergleich mit Diäthylendisulfidthetin ist sie in Alkohol viel schwerlöslicher, in Wasser viel leichtlöslicher.

$C_6H_{10}S_2O_3 + H_2O$. Ber. C 33.96, H 5.66.
Gef. » 34.03, » 6.30.

Oxydiäthylendisulfidthetinbromid, $OSC_4H_8S{<}^{CH_2.CO_2H}_{Br}$.

Zu einer Lösung von Diäthylendisulfidthetinbromid wurde 1 Mol.-Gew. Brom, in Wasser gelöst, gesetzt. Die Lösung wurde auf gelinde siedendem Wasserbade, dann über Schwefelsäure concentrirt. Der Körper krystallisirte in dicken, rechtwinkeligen Tafeln, die in Wasser leicht löslich waren und bei 158—159° schmolzen.

$C_6H_{11}S_2O_3Br$. Ber. Br 29.09, S 28.28.
Gef. » 28.90, » 23.01.

Das Baryumsalz ist eine leichtlösliche Krystallmasse. Ueber ein »basisches« Bromid siehe bei der analogen Verbindung des Diäthylendisulfidthetins.

Die Doppelsalze des Chlorids mit Quecksilberchlorid,

$$OSC_4H_8S{<}^{CH_2\,.\,CO_2\,.\,HgCl} + 2\,HgCl_2,\ (l.\ c.)$$

und mit Platinchlorid weichen in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr bedeutend von den Doppelsalzen des Diäthylendisulfidthetinchlorids mit denselben Körpern ab, weil jenes nicht wie dieses ein zweiwerthiges, an der Doppelsalzbildung theilnehmendes Schwefelatom besitzt.

Oxydiäthylendisulfidthetinchloroplatinat,
$(OSC_4H_8S\,.\,CH_2\,.\,CO_2H)_2PtCl_6 + 4^1/_2\,H_2O$.

Dieses Salz erscheint in langen, glänzenden, rothgelben, rosettförmig gruppirten Prismen. Die Analyse wurde an umkrystallisirter Substanz ausgeführt. 3 Mol. Wasser gingen im Exsiccator weg, die übrigen $1^1/_2$ Mol. noch nicht bei 60°, wohl aber bei 100°.

$C_{12}H_{22}S_4O_6PtCl_6 + 4^1/_2\,H_2O$. Ber. $3\,H_2O$ 6.15, $1^1/_2\,H_2O$ 3.08.
Gef. » 5.87, » 3.39.

$C_{12}H_{22}S_4O_6PtCl_6$. Ber. Pt 24.43.
Gef. » 24.35, 24.42.

Einwirkung von Brom auf Diäthylendisulfidthetinbromid. Bei Zusatz von 2 At.-Gew. Brom zur Lösung des Bromids wird, wie soeben erwähnt, eine farblose Lösung des Oxydiäthylendisulfidthetinbromids erhalten. Wenn noch 4 At.-Gew. Brom zugesetzt werden, wird eine ebenfalls farblose Lösung erhalten, die ein unbeständiges, dibromsubstituirtes Thetinbromid, $OSC_4H_8S{<}^{CBr_2.CO_2H}_{Br}$, enthalten muss. Auf Zusatz von noch mehr Brom fällt ein schweres,

ziegelfarbiges Pulver aus. Es riecht nach Brom und erleidet über Aetzkalk fortwährend Gewichtsverlust; es ist deshalb nicht analysirt worden, aber ohne Zweifel ein Superbromid des eben erwähnten dibromsubstituirten Thetins. Wenn man es mit Wasser erhitzt, fängt schon bei 40° Entwickelung von Kohlensäure an, und nach längerem Erhitzen bekommt man eine farblose Lösung, aus welcher beim Erkalten glänzende, schwer lösliche, oft zu Bündeln vereinigte Prismen oder Nadeln auskrystallisiren; die Substanz zersetzt sich bei ungefähr 135°; ihre Lösung reagirt neutral. Der neue Körper ist Oxydiäthylendisulfiddibrommethylsulfinbromid,

$$OSC_4H_8S<\begin{matrix}CHBr_2\\Br\end{matrix}.$$

$C_5H_9S_2OBr_3$. Ber. C 15.42, H 2.32, S 16.45, Br 61.69.
Gef. » 15.44, » 2.61, » 16.83, » 61.69.

Das Chlorid wurde aus dem Bromid durch Schütteln mit gut ausgewaschenem Chlorsilber dargestellt; es ist dem Bromide ähnlich und zersetzt sich bei etwa 156°. Es giebt ein schwerlösliches Chloroplatinat.

$(C_5H_9Br_2S_2O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.01. Gef. Pt 19.08.

Das Nitrat wurde aus dem Bromid mit einer berechneten Menge Silbernitrat erhalten; es krystallisirt gut und ist im Gegensatz zu den Haloïdsalzen in Wasser leicht löslich.

Um zu erfahren ob diese Reaction allgemein gültig sei, habe ich auch die Einwirkung von Brom auf Dimethylthetinbromid und von Chlor auf Dimethylthetinchlorid untersucht.

Dimethyldibrommethylsulfinverbindungen, $(CH_3)_2(CHBr_2)SAc$.

Zu einer Wasserlösung des Dimethylthetinbromides wurde Brom unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses gesetzt. Ein dickes, rothbraunes Oel, das sicherlich ein Superbromid, $(CH_3)_2(CBr_2.CO_2H)SBr + xBr$, war, fiel aus; als Alles auf dem Wasserbade erhitzt wurde, ging der Niederschlag unter Kohlensäure-Entwickelung in Lösung. Diese Lösung wurde vorsichtig mit Brom versetzt, wobei ein schweres, gelbbraunes Krystallpulver ausfiel (das Superbromid $(CH_3)_2(CHBr_2)SBr + xBr$). Es wurde mit sehr wenig Wasser versetzt und erhitzt, bis eine farblose Lösung erhalten war. Die übelriechende Flüssigkeit konnte nicht concentrirt werden, aber wenn nicht zu viel Wasser zugesetzt war, krystallisirten beim Erkalten grosse, gut ausgebildete, hexagonale Tafeln aus, die sich oft in Winkeln von ungefähr 30° durchkreuzten. Die Substanz schmolz bei 120—121° zur klaren Flüssigkeit, die sich ungeändert bis 170° hielt, worauf sie wegkochte, ohne einen Rückstand zu liefern.

$C_3H_7SBr_3$. Ber. Br 76.19, S 10.16.
Gef. » 76.16, » 10.18.

Das Chlorplatinat wurde als lange, schmale, in Wasser schwerlösliche Nadeln erhalten.

$(C_5H_7SBr_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.21. Gef. Pt 22.20.

Dimethyldichlormethylsulfinverbindungen, $(CH_3)_2(CHCl_4)SAc$.

Chlor wirkte (langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen) auf eine achtprocentige Lösung von Dimethylthetinchlorid ein, bis das Chlorid dieses Sulfins entstanden war, wonach weiteres Einleiten von Chlor keine Reaction mehr veranlasste. Das Chloroplatinat fiel in feinen, glänzenden Schüppchen aus.

$C_6H_{14}S_2PtCl_{10}$. Ber. Pt 27.85. Gef. Pt 27.76.

Upsala, Universitätslaboratorium.

---

442. Julius Schmidt: Ueber die Reduction des Nitrobenzols mit Natrium.

(Eingegangen am 23. Oktober.)

A. W. Hofmann und A. Geyger[1]) haben durch Einwirkung von Natrium auf ätherische Lösungen von Chlor- und Brom-Nitrobenzol, sowie von Chlornitrotoluol eigenthümliche Verbindungen erhalten, bei welchen Natrium in die Nitrogruppe eingetreten sein musste.

Speciell die Verbindung des *p*-Chlornitrobenzols mit Natrium, ein schwarzer, äusserst leicht zersetzlicher Körper, wurde in ihren Umsetzungen genauer verfolgt, und aus diesen für die Substanz unter Vorbehalt die Formel aufgestellt:

$$Cl\,C_6H_4\,.\,\underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{N}}\,.\,O\,.\,\underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{N}}\,.\,C_6H_4\,Cl\,,$$

welche ihre Stütze hauptsächlich in der durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhaltenen Dibenzoylverbindung

$$Cl\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\displaystyle CO\,.\,C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{N}}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-O\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\underset{\displaystyle CO\,.\,C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{N}}\,.\,C_6H_4\,Cl$$

fand.

Am Schluss der Abhandlung findet sich die Bemerkung, dass es auf keinerlei Weise gelang, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung die entsprechende schwarze Metallverbindung hervorzubringen.

---

[1]) Diese Berichte 5, 915.

Die Verfasser schreiben[1]): »*Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass alle Versuche, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung eine schwarze Metallverbindung hervorzubringen, fehlgeschlagen sind. Metallisches Natrium übt auf in wasserfreiem Aether gelöstes Nitrobenzol kaum irgend welche Wirkung aus.*«

Wie ich im Folgenden zeigen werde, trifft das nicht zu.

Vor zwei Jahren hat dann Walther Löb[2]) gezeigt, dass die Erzeugung der Metallverbindung des Nitrobenzols leicht gelingt, wenn man eine Lösung von Nitrobenzol in Toluol in eine Suspension von fein vertheiltem metallischem Natrium in siedendem Toluol eingiesst. Er hat die Verbindung nur flüchtig untersucht und lässt die Frage offen, ob ihr die Formel

$$C_6H_5 . \underset{\cdot}{N} . O . \underset{\cdot}{N} . C_6H_5$$
$$Na \qquad Na$$

zukommt.

Durch eine zufällige Beobachtung wurde ich darauf aufmerksam, dass Natrium auch auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols bei gewöhnlicher Temperatur reagirt, entgegen den Angaben von A. W. Hofmann und Geyger.

Ich habe dann, im Einverständniss mit Hrn. Walther Löb, dem ich auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen danke, diese merkwürdige Reaction eingehend studirt und gebe die dabei erhaltenen Resultate in Nachfolgendem wieder.

Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . NO_2 + 4Na = C_6H_5NONa_2 + Na_2O$$

und ergiebt neben Natriumoxyd eine Verbindung, die höchstwahrscheinlich ein Dinatriumderivat des β-Phenylhydroxylamins von der Formel

$$C_6H_5 . N\!<\!\!\begin{matrix} O . Na \\ Na \end{matrix}$$ [3])

darstellt.

---

[1]) Diese Berichte 5, 915. [2]) Diese Berichte 30, 1572.

[3]) Die Formel beansprucht nur den Werth einer Veranschaulichung der bei der Untersuchung dieser Verbindung beobachteten Thatsachen. Sie soll nicht als endgültig festgestellter Ausdruck für die wirkliche Constitution derselben gelten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Verbindung die Formel $C_6H_5 . N\!<\!\!\begin{matrix} Na_2 \\ O \end{matrix}$ zukommt, sodass sie als ein Dinatriumderivat des hypothetischen Anilinoxyds, $C_6H_5N\!<\!\!\begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix}$, der desmotropen Form des β-Phenylhydroxylamins, $C_9H_5 . N\!<\!\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$, zu betrachten wäre. Dem würde natürlich die Thatsache nicht widersprechen, dass das Salz das Verhalten eines Phenylhydroxylaminderivats zeigt, und auch bei der Zersetzung mit Säuren, vielleicht zu Folge Isomerisation des zunächst entstehenden Anilinoxydes, Phenylhydroxyl-

Dieselbe entsteht immer, gleichgültig, ob man ein Aequivalent Natrium, zwei, drei oder vier Aequivalente desselben auf ein Molekül Nitrobenzol einwirken lässt. Ist die angewandte Natriummenge geringer, als die von obiger Gleichung geforderte, so bleibt das überschüssige Nitrobenzol unverändert und kann zurückgewonnen werden.

Die Reaction verläuft langsam bei der Einwirkung von Natriumdraht auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen geht sie sehr rasch und energisch vor sich bei äusserer Wärmezufuhr, z. B. beim Eintragen von Natrium in die siedende Lösung des Nitrobenzols in Toluol.

Azobenzol oder Azoxybenzol entstehen bei dieser Reaction nicht.

Das Gemenge von Natriumoxyd und Dinatriumphenylhydroxylamin stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, dessen Trennung in seine Bestandtheile wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Phenylhydroxylamins und seiner Derivate gegen Alkali[1]) nicht gelungen ist.

Die Auffassung, dass die Reaction nach der angegebenen Gleichung vor sich geht, erscheint mir jedoch aus folgenden Gründen genügend gestützt:

1. Indirecte Analyse ergab, dass stets auf ein Molekül Nitrobenzol vier Atome Natrium verbraucht werden.

2. Das Reactionsproduct zeigt die Reactionen eines Phenylhydroxylaminderivates in unzweideutiger Weise und es kann aus demselben auch Phenylhydroxylamin isolirt werden.

3. Die Anwesenheit von Natriumoxyd in dem Reactionsgemisch folgt aus verschiedenen Thatsachen. So z. B. lässt sich mit dem Reactionsproduct aus Ammoniaksalzen Ammoniak in Freiheit setzen; beim Behandeln mit Jod liefert es ausser Nitrosobenzol und Jodnatrium auch unterjodigsaures Natrium. Die Entstehung des letzteren muss auf die Einwirkung von Jod auf Natriumoxyd zurückgeführt werden.

Die am meisten hervortretende Eigenschaft des Dinatriumphenylhydroxylamins ist seine ausserordentliche Reductionskraft. Sie zeigt sich deutlich in dem Umstande, dass das trockne Product beim Liegen in *dicken* Schichten an der Luft den Sauerstoff derselben unter Feuererscheinung und lebhafter Detonation aufnimmt.

---

amin liefert. (Man vergleiche Bamberger und Tschirner, diese Berichte 32, 343, Anmerk.; Hantzch und Hilland, diese Berichte 31, 2059.)

Die zur Prüfung dieser Hypothese unternommenen Versuche werden in der heutigen Abhandlung noch nicht besprochen, weil sie noch eingehender studirt werden sollen.

Einstweilen werde ich die Verbindung der Einfachheit halber als Dinatriumphenylhydroxylamin bezeichnen.

[1]) Man vergl. Bamberger, diese Berichte 27, 1349.

Breitet man dagegen das Reactionsproduct in dünner Schicht an der Luft aus, so verläuft die Oxydation gemässigter. Das schwarzbraune Pulver nimmt in diesem Falle allmählich eine ziegelrothe Farbe an und liefert dann bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Orthonitrophenol.

Das Gemenge von Natriumoxyd und Dinatriumphenylhydroxylamin löst sich leicht in Wasser mit gelbbrauner Farbe. Die wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung; beim Versetzen derselben mit Fehling'scher Lösung scheidet sich im ersten Moment ein schmutzig dunkelbrauner Niederschlag ab, der allmählich in Kupferoxydulhydrat übergeht[1]). Die ursprünglich klare, wässrige Lösung trübt sich beim Stehen langsam unter Abscheidung von Nitrobenzoltröpfchen und nimmt dabei deutlichen Isonitrilgeruch und eine stark rothbraune Färbung an[1]).

Beim vorsichtigen Behandeln des Dinatriumphenylhydroxylamins mit oxydirenden Agentien, wie Schwefelsäure und Kaliumbichromat, wird Nitrosobenzol gebildet, das sich leicht durch Wasserdampfdestillation isoliren lässt.

Die Einwirkung von Jod liefert neben Jodnatrium und unterjodigsaurem Natrium Nitrosobenzol und Nitrobenzol. Sie verläuft wohl nach den Gleichungen:

$$C_6H_5NONa_2 + 2\,J = C_6H_5.NO + 2\,NaJ,$$
$$Na_2O + 2\,J = NaOJ + NaJ.$$

Die Entstehung von Nitrobenzol dürfte auf die weitere Oxydation des Nitrosobenzols zurückzuführen sein.

Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols bei gewöhnlicher Temperatur.

In eine Lösung von 12.3 g trocknem, frisch destillirtem Nitrobenzol in ca. 100 ccm Aether[2]) werden 4.6 g Natrium in Form feinen Drahtes eingepresst. Die Lösung wird, vor Feuchtigkeit und Luft geschützt, am zweckmässigsten in einem zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Das Natrium bleibt einige Zeit blank. Nach 2 Stunden ist es gelbroth angelaufen, nach 24 Stunden ist es stellenweise mit einem braunen Ueberzuge bedeckt. Innerhalb einiger Tage hat sich bereits eine grössere Menge eines schwarzbraunen Pulvers am Boden des

[1]) cf. Bamberger, diese Berichte 27, 1551 und 1552.

[2]) Sowohl zur Bereitung als auch zum Auswaschen und Aufbewahren des Dinatriumphenylhydroxylamins muss Aether benutzt werden, welcher durch Destillation über Natrium sorgfältig von Wasser und Alkohol befreit worden ist. Um ihn für den vorliegenden Zweck brauchbar zu erhalten, empfiehlt es sich, denselben über Natriumdraht im Dunkeln aufzubewahren.

Gefässes abgesetzt. Nach Verlauf von zwei bis drei Monaten, während welcher Zeit die Flüssigkeit öfters kräftig durchgeschüttelt wird, ist alles Natrium aufgebraucht.

Wegen der Selbstentzündlichkeit des Reactionsproductes sind beim Abfiltriren besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig. Man filtrirt unter Verwendung der Saugpumpe auf ein geräumiges Filter und wäscht mit absolutem Aether[1]) so lange aus, bis der Waschäther kein Nitrobenzol mehr enthält. Hierauf wird das Reactionsproduct mit Aether[1]) vom durchgestossenen Filter herabgespült und unter Aether aufbewahrt.

Es ist während des Abfiltrirens und Auswaschens darauf zu achten, dass das Product stets ätherfeucht bleibt, da Selbstentzündung eintritt, wenn auch nur die oberste Schicht desselben trocken wird und mit der Luft in Berührung kommt.

Das mit dem Waschäther vereinigte Filtrat wurde bei mässiger Wasserbadtemperatur eingedunstet und der Rückstand im Vacuum von den letzten Mengen Aether befreit.

Das so zurückgewonnene Nitrobenzol, dessen Reinheit durch Bestimmung des Sdp. (205°) und Analyse[2]) controllirt wurde, wog 5.9 g.

Somit waren verbraucht . . . . 12.3—5.9 = 6.4 g Nitrobenzol.
Es berechnen sich auf 4.6 g Natrium,
wenn 1 Molekül Nitrobenzol vier
Atome Natrium beansprucht . . . . . 6.15 g »

Weitere derartige Bestimmungen, die unter gleichen Bedingungen in derselben Weise, wie die eben beschriebene, ausgeführt wurden, sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

I. Angewandte Menge Natrium	II. Angewandte Menge Nitrobenzol	III. Zurückgewonnene Menge Nitrobenzol	IV. Demnach verbrauchte Menge Nitrobenzol (II—III)	V. Es berechnen sich, wenn 1 Mol. Nitrobenzol 4 Atome Natrium verbraucht
2.3 g	12.3 g	9.3 g	3.0 g	3.08 g Nitrobenzol
4.6 »	24.6 »	18.5 »	6.1 »	6.15 » »
6.9 »	36.9 »	27.8 »	9.1 »	9.1 » »
4.6 »	12.3 »	6.2 »	6.1 »	6.15 » »
4.6 »	12.3 »	6.3 »	6.0 »	6.15 » »

[1]) Siehe Note 2, S. 2914.

[2]) Analyse: 0.2048 g Sbst.: 19.4 ccm N (7°, 755 mm).
$C_6H_5NO_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.48.

Versuche, bei denen auf 1 Molekül Nitrobenzol mehr, als 2 Atome Natrium zur Verwendung kommen[1]), lassen sich nicht zu quantitativen Bestimmungen verwerthen. Denn es ist in diesen Fällen sehr schwer und auch nicht erreicht worden, die letzten Mengen Natrium in Reaction zu bringen. Vielmehr wurde stets ein mit Natrium gemengtes Reactionsproduct erhalten und unverändertes Nitrobenzol zurückgewonnen. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass solche Versuche sehr lange Zeit (mehr als 6 Monate) in Anspruch nehmen. Dabei umhüllen sich kleine Partikelchen Natrium fest mit einer Salzkruste, von der sie durch Umschütteln nicht befreit werden können.

Es lag nahe, die Versuchsdauer dadurch abzukürzen, dass man Natrium auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur (150°) einwirken liess. Indessen mussten solche Versuche, da bei denselben bisweilen sehr heftige Explosionen eintraten, wegen allzu grosser Gefahr aufgegeben werden.

Wenn es sich darum handelt, grössere Mengen der Natriumverbindung in kurzer Zeit herzustellen, ist das von Walther Löb angegebene Verfahren — Einwirkung von Natrium auf die siedend heisse Toluollösung des Nitrobenzols — vortheilhaft. Auch hier muss stets ein Ueberschuss von Nitrobenzol angewandt werden. Quantitative Bestimmungen des zurückgewonnenen Nitrobenzols habe ich hier nicht ausgeführt wegen der Schwierigkeiten, welche die quantitative Trennung von Toluol und Nitrobenzol bietet. Auch ist die so bereitete Natriumverbindung, weil sie sich schlecht auswaschen lässt, sehr schwer von anhaftendem Toluol zu befreien.

Zerlegung des Reactionsproductes durch verdünnte Salzsäure; Isolirung von Phenylhydroxylamin.

Um aus dem Reactionsproduct Phenylhydroxylamin zu isoliren, muss dasselbe mit Säuren zerlegt werden unter gewissen Vorsichtsmaassregeln. Bei Ausserachtlassung derselben resultiren statt Phenylhydroxylamin nur Zersetzungsproducte von diesem. So wurde z. B. folgendermaassen verfahren:

Die ätherische Suspension des aus 4.6 g Natrium[2]) erhaltenen Reactionsproductes wurde allmählich in die dem Natrium entsprechende Menge Doppel-Normalsalzsäure (100 ccm) eingetragen[3]); dabei wurde

[1]) Besonders wünschenswerth wäre es gewesen, den Nachweis zu erbringen, dass bei Anwendung von 4 Atomen Natrium auf 1 Molekül Nitrobenzol alles Nitrobenzol in Reaction tritt.

[2]) Das Natrium hatte auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols bei gewöhnlicher Temperatur eingewirkt.

[3]) Man muss das Product in die Salzsäure eintragen und nicht umgekehrt verfahren, damit das Natriumoxyd, das in wässriger Lösung Phenylhydroxylamin ausserordentlich rasch zersetzt, sofort neutralisirt wird.

die Salzsäure in einer Kältemischung gekühlt, sodass die Temperatur nicht über + 5° stieg. Die Flüssigkeit wurde hierauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Der ätherische Extract — scharf mit Chlorcalcium getrocknet — hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers ein braungelbes Oel. Aus demselben schieden sich nach dem Uebergiessen mit niedrig siedendem Ligroïn und Abkühlen die charakteristischen, weissen Krystalle des Phenylhydroxylamins vom Schmp. 80—81° ab. Zur Reinigung wurde es in Benzol gelöst und aus der Lösung durch Petroläther wieder abgeschieden.

0.1572 g Sbst.: 18.0 ccm N (21.5°, 757 mm).

C_6H_7NO. Ber. N 12.84. Gef. N 12.94.

Die Ausbeute an reinem Phenylhydroxylamin betrug 2 g, also weit weniger, als die berechnete Menge. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass ein Theil des Phenylhydroxylamins trotz aller Vorsicht zersetzt wird.

Allmähliche Oxydation des Reactionsproductes durch Luft; Isolirung von o-Nitrophenol.

Der grossen Reactionsfähigkeit des Dinatriumphenylhydroxylamins gegen Sauerstoff, welche seine Untersuchung sehr erschwert, ist bereits gedacht worden. Man kann sich von derselben, ausser durch die Selbstentzündlichkeit der Verbindung, noch dadurch überzeugen, dass man die Verbindung nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung eines gut verschlossenen Gefässes herstellt; öffnet man dann das Gefäss und lässt trockne Luft eintreten, so beginnt eine Umwandlung des schwarzbraunen Salzes in ein ziegelrothes, welche sich allmählich von der Oberfläche der Flüssigkeit bis an den Boden fortpflanzt.

Um die Verbindungen, die bei der langsamen Oxydation des mit Natriumoxyd gemengten Dinatriumphenylhydroxylamins entstehen, näher zu untersuchen, wird in folgender Weise verfahren:

Durch die ätherische Suspension des aus 2.3 g Natrium erhaltenen Productes wird unter Eiskühlung trockne Luft geleitet. Das schwarzbraune Product nimmt eine ziegelrothe Farbe an und ist nach mehreren Stunden oxydirt. Man filtrirt das Oxydationsproduct ab und lässt es noch einige Stunden an der Luft liegen. Es stellt dann ein rothes Pulver dar, das ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht mehr reducirt.

Man zersetzt es durch Eintragen in verdünnte Schwefelsäure, wobei lebhafte Kohlensäureentwickelung eintritt. Die schwefelsaure Lösung wird mit Wasserdampf destillirt.

Aus dem Destillat konnten 1.5 g *o*-Nitrophenol vom Schmp. 45° isolirt werden.

0.1365 g Sbst.: 11.7 ccm N (7°, 755 mm).

$C_6H_5NO_3$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.82.

Dem Destillationsrückstand konnte durch Aether ein dunkelbraunes Oel (1 g) entzogen werden, aus dem sich jedoch, auch bei Wiederholung des Versuches in grösserem Maassstabe, keine reinen Producte isoliren liessen.

Somit war durch Oxydation des Dinatriumphenylhydroxylamins bei Gegenwart von Natriumoxyd o-Nitrophenol in einer Ausbeute von ca. 50 % von angewandtem Nitrobenzol erhalten worden. In welcher Weise diese merkwürdige Oxydation vor sich geht, dürfte experimentell schwer festzustellen sein.

Bemerkenswerth ist, dass bei der Zerlegung des Oxydationsproductes mit verdünnter Schwefelsäure *Ortho-* und nicht *Para*-Nitrophenol entsteht. Denn Phenylhydroxylamin lagert sich bei der Einwirkung *wässriger* Schwefelsäure lediglich in *Para*-Amidophenol um[1]; nur bei der Einwirkung *alkoholischer* Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin entstehen Ortho- und Para-Amidophenol neben einander in ungefähr gleichen Mengen[2].

Oxydation des Reactionsproductes mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure; Isolirung von Nitrobenzol.

Das Phenylhydroxylamin kann nach Bamberger[3] durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel auf leichte Weise und in vorzüglicher Ausbeute in Nitrosobenzol übergeführt werden.

Auch das aus Nitrobenzol erhaltene Dinatriumderivat des Phenylhydroxylamins ergiebt reichliche Mengen Nitrosobenzol, wenn man bei der Oxydation desselben folgendermaassen verfährt[3]:

Das ätherfeuchte, aus 2.3 g Natrium erhaltene Reactionsproduct wird rasch in 50 ccm eiskalter Doppel-Normalschwefelsäure[4] eingetragen. Die Flüssigkeit wird dann sofort mit 43 ccm Doppel-Normalschwefelsäure, deren Menge dem Oxydationsmittel äquivalent gewählt ist, und mit 3.20 g in 200 ccm Wasser gelösten Kaliumbichromats unter Kühlung versetzt. Es scheiden sich gelbliche Krystallflocken von Nitrosobenzol ab. Man sendet dann durch die Oxydationsflüssigkeit einen Dampfstrom, der das Nitrosobenzol unter den bekannten, prächtigen Erscheinungen mit sich führt. Dasselbe fliesst in smaragdgrünen Tropfen durch den Kühler und erstarrt dann zu

[1] Bamberger, diese Berichte 27, 1552.
[2] Bamberger, diese Berichte 31, 1501.
[3] cf. Bamberger, diese Berichte 27, 1349, 1555.
[4] Die Menge entspricht genau der angewandten Menge Natrium.

weissen Krystallkrusten. Es wurde durch Lösungsfarbe, Schmp. (68°) und Geruch identificirt.

Die Ausbeute an demselben betrug 1.8 g, das sind, unter der Annahme, dass das verbrauchte Nitrobenzol vollständig in Dinatriumphenylhydroxylamin übergeführt worden war, ca. 70 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

In der vom Nitrosobenzol befreiten Oxydationsflüssigkeit sind noch geringe Mengen harziger Producte enthalten, die nicht weiter untersucht wurden.

Auch durch andere Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Chlorkalk, salpetrige Säure) lässt sich, wie man sich durch Reagirglasversuche leicht überzeugen kann, aus dem Dinatriumphenylhydroxylamin nach dem Ansäuern Nitrosobenzol gewinnen.

Dass auch die Einwirkung von Jod auf das Reactionsgemisch Nitrosobenzol neben unterjodigsaurem Natrium und Jodnatrium liefert, ist bereits erwähnt.

Ich studirte auch die *Einwirkung von Natrium auf Phenylhydroxylamin* in der Absicht, zu dem im Vorstehenden beschriebenen Natriumderivat zu gelangen und die für dasselbe angenommene Constitution weiter zu stützen. Dabei erhielt ich zwar ein Mononatriumsalz[1]) des Phenylhydroxylamins, das mit der aus Nitrobenzol dargestellten Natriumverbindung manche Aehnlichkeit zeigte; doch sind alle Versuche, durch Einwirkung von Natrium auf dieses Monosalz oder auf Phenylhydroxylamin bei höherer Temperatur ein Dinatriumderivat des Phenylhydroxylamins darzustellen, erfolglos geblieben.

Jena, Universitätslaboratorium, und Stuttgart, Technische Hochschule.

---

443. Julius Schmidt: Notiz über die Einwirkung von Natrium auf Paranitrotoluol.

(Eingegangen am 23. October.)

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung will ich in aller Kürze über die Einwirkung von Natrium auf *p*-Nitrotoluol berichten.

Auch dem *p*-Nitrotoluol wird durch Behandeln seiner ätherischen Lösung mit Natrium bei Zimmertemperatur Sauerstoff entzogen.

Doch unterscheidet sich die Reduction wesentlich von derjenigen des Nitrobenzols. Sie verläuft viel rascher und energischer als diese, sodass der Aether dabei in's Sieden geräth, und führt nicht zum entsprechenden Hydroxylaminderivat.

---

[1]) Von der näheren Untersuchung dieser Verbindung habe ich abgesehen, um nicht in fremdes Arbeitsgebiet einzugreifen.

Bei der Einwirkung von 1 Aequivalent Natrium auf die ätherische Lösung von 1 Aequivalent *p*-Nitrotoluol (bei Zimmertemperatur) konnte als ätherlösliches Product *p*-Azoxytoluol isolirt werden.

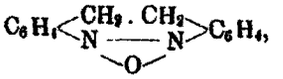
13.7 g *p*-Nitrotoluol lieferten 1.8 g *p*-Azoxytoluol, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 70° krystallisirt.

0.2282 g Sbst.: 24.7 N (18.5°, 751 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.38.

Als Hauptproduct bildet sich wieder eine schwarzbraune, ätherunlösliche, an der Luft selbstentzündliche Natriumverbindung.

Sie liefert bei der Zersetzung mit Salzsäure eine rothe, amorphe Substanz, welche bereits von H. Klinger[1]) durch 3—4-tägiges Erhitzen von *p*-Nitrotoluol mit Natriummethylat dargestellt und von F. Bender und G. Schultz[2]) näher untersucht worden ist. Diese Verbindung (13.7 g *p*-Nitrotoluol lieferten ca. 10 g derselben) ist wahrscheinlich als Azoxydihydrostilben,



aufzufassen. Ich werde darauf in einer besonderen Mittheilung zurückkommen.

Bei der Einwirkung von 2 Aequivalenten Natrium auf die ätherische Lösung von 1 Aequivalent *p*-Nitrotoluol entsteht ausser der erwähnten schwarzbraunen Natriumverbindung *p*-Azoxytoluol in sehr geringer Menge und *p*-Azotoluol.

Durch Einwirkung von 4.6 g Natrium auf 13.7 g *p*-Nitrotoluol wurden 2.3 g *p*-Azotoluol erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in orangerothen Nadeln vom Schmp. 143°.

0.1591 g Sbst.: 19 ccm N (21.8°, 850 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.86.

Es gelingt in diesem Falle nicht, auch nicht bei tagelangem Erwärmen am Rückflusskühler, alles Natrium in Reaction zu bringen.

Ich bin damit beschäftigt, die Einwirkung von Natrium auf *p*-Nitrotoluol eingehend zu studiren. Auch das Verhalten anderer Nitroverbindungen, sowie der Nitrosoverbindungen und Stickoxyde, gegen Natrium soll untersucht werden.

Stuttgart, Technische Hochschule.

---

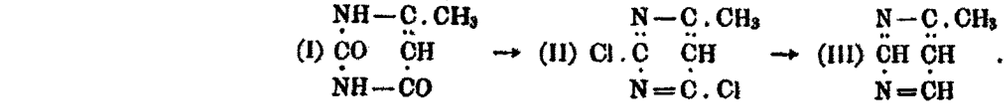
[1]) Diese Berichte 16, 941. [2]) Diese Berichte 19, 3234.

444. S. Gabriel und James Colman: Zur Kenntniss der Abkömmlinge des 4-Methylpyrimidins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. October.)

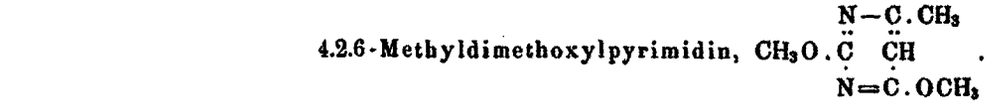
In unserer letzten Mittheilung[1]) haben wir gezeigt, dass 4-Methyl-2.6-dichlorpyrimidin (II), welches aus dem bequem zugänglichen Methyluracil (I) durch Phosphoroxychlorid in guter Ausbeute erhalten wird, durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub leicht in 4-Methylpyrimidin (III) übergeht:



Die Halogenatome des genannten Methyldichlorpyrimidins lassen sich nun nicht nur durch Wasserstoff, sondern auch durch andere Atome resp. Atomcomplexe ersetzen. Eine Reihe von Verbindungen, die durch Substitutionen dieser Art erhalten worden sind, bilden den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

I. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und Natriummethylat.

Man schüttet 8 g der Dichlorbase in eine Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm Holzgeist und kocht das Gemisch $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler, wobei sich sofort reichlich Kochsalz abscheidet. Dann wird der Holzgeist auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand zur Lösung des Kochsalzes mit Wasser versetzt. Es hebt sich ein gelbliches, aromatisch riechendes Oel an die Oberfläche, welches schnell krystallinisch erstarrt. Der neue Körper schmilzt bei 69—70°, siedet unzersetzt bei 213° unter 763 mm Druck und ist das erwartete



0.2386 g Sbst.: 0.4783 g CO_2, 0.1442 g H_2O.

$C_7H_{10}N_2O_2$. Ber. C 54.55, H 6.49.
Gef. » 54.67, » 6.71.

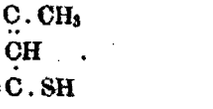
Die Substanz ist eine ausgesprochene Base; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Platinchlorid orangegelbe, schief abgeschnittene Nadeln, mit Kaliumbichromat gelbe Oeltropfen, mit Goldchlorid einen citronengelben, aus Nädelchen bestehenden Brei, mit Pikrinsäure schwerlösliche, gelbe Blättchen und mit Sublimat keine Fällung.

[1]) Diese Berichte 32, 1533.

II. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und Kaliumsulfhydrat.

3.2 g der Dichlorbase werden mit 18 ccm 2.4-fach normalem alkoholischem Kaliumsulfhydrat im Rohr zusammengebracht. Die Reaction beginnt schon in der Kälte. Zur völligen Umsetzung erhitzt man das Ganze 2 Stunden lang auf 100°. Der gelbliche Krystallbrei wird mit Wasser versetzt und dann filtrirt, wobei ein sandiges, gelbes Krystallpulver hinterbleibt. Zur Reinigung löst man es in verdünnter heisser Kalilauge und fügt zu dieser Lösung in der Hitze allmählich Essigsäure, welche ein feines Krystallmehl niederschlägt, das aus spitzrhombischen, gezahnten Nädelchen besteht. Der Körper ist

4.2.6-Methyldithiopyrimidin,



0.1545 g Sbst.: 0.4564 g $BaSO_4$.

$C_5H_6N_2S_2$. Ber. S 40.51. Gef. S 40.58.

Die Substanz bräunt sich beim Erhitzen und ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Sie löst sich leicht in fixen Alkalien, nicht in verdünnter Salzsäure, spurenweise in heissem Alkohol, Aethylbenzoat und Eisessig, nicht in Wasser, Aceton und Benzol.

III. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und Ammoniak.

Während, wie aus dem Vorangehenden ersichtlich ist, durch Natriummethylat sowie Kaliumsulfhydrat leicht beide Halogenatome der Dichlorbase gleichzeitig angegriffen werden, vollzieht sich die Einwirkung des Ammoniaks bei 100° im Wesentlichen so, dass nur ein Chloratom, und zwar theils das in 6-, theils das in 2-Stellung befindliche, gegen Amid ausgetauscht wird, d. h. man erhält ein Gemisch zweier Methylamidochlorpyrimidine vom Schmp. 215° resp. 181—182°, nämlich

4.6.2-Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°),

(I)

und 4.2.6-Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 181—182°),

(II).

Dass dem bei 181—182° schmelzenden Körper die Constitution II zukommt, ergab sich aus der Beobachtung, dass derselbe auch aus

Jäger's Iminomethyluracil (= 4-Methyl-2-amino-6-oxypyrimidin) und Chlorphosphor erhalten werden konnte:



Somit bleibt für die bei 215° schmelzende isomere Verbindung nur die Formel I übrig.

Die Darstellung der beiden Isomeren gestaltete sich wie folgt.

10 g Methyldichlorpyrimidin werden mit etwa 60 ccm alkoholischem Ammoniak im Rohr etwa 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt, der theils aus einer Flüssigkeit, theils aus gelblichen Krystallen besteht, wird auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, die hinterbliebene feste Kruste zerrieben, mit Wasser gewaschen und getrocknet (ca. 7 g). Das nunmehr fein pulverisirte Product kocht man mit 60 ccm Benzol am Rückflusskühler ½ Stunde lang und filtrirt heiss vom Ungelösten (A) (ca. 5 g) ab; aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten reichlich Krystalle (B) aus. (A) wird zur Reinigung in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und schiesst daraus beim Erkalten in farblosen, schief abgeschnittenen Säulen an, welche gegen 213° erweichen und bei 215—216° schmelzen. Ihre Analysen stimmen auf

4.6.2-Methylamidochlorpyrimidin.

0.1989 g Sbst.: 0.3054 g CO_2, 0.0794 g H_2O.
0.2141 g Sbst.: 0.2155 g AgCl.

$C_5H_6N_3Cl$. Ber. C 41.81, H 4.18, Cl 24.74.
Gef. » 41.88, » 4.44, » 24.90.

Die Substanz löst sich in kochendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure; die saure Lösung giebt mit starker Salzsäure eine Fällung des Chlorhydrats, mit Chlorplatin kurze orangegelbe Prismen, mit Chlorgold citronengelbe Nädelchen, mit Kaliumbichromat ziemlich leichtlösliche, orangegelbe, flache Nadeln, mit Pikrinsäure schwerlösliche, mikroskopische Stäbchen.

Die Krystalle (B) stellen, wenn man sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt hat, lange farblose Nadeln dar, welche unter vorangehender Sinterung bei 181—182° schmelzen. Sie bestehen aus

4.2.6-Methylamidochlorpyrimidin.

0.1861 g Sbst.: 0.1875 g AgCl.

$C_5H_6N_3Cl$. Ber. Cl 24.74. Gef. Cl 24.92.

Die Base löst sich in Salzsäure, nicht in fixem Alkali auf und liefert in saurer Lösung schön krystallisirte Fällungen mit Platin- und Gold-Chlorid, Kaliumbichromat, Pikrinsäure und Ferrocyankalium.

Wie bereits oben angeführt, bildet sich die letztgenannte Base auch aus

Iminomethyluracil und Phosphoroxychlorid,

und zwar, wenn man wie folgt verfährt. 50 g Iminomethyluracil, aus Guanidincarbonat und Acetessigester nach Jaeger [1]) bereitet, wurden mit 100 ccm Phosphoroxychlorid etwa 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, wobei unter Salzsäure-Entwickelung schliesslich eine klare Flüssigkeit entstand. Diese goss man allmählich auf zerstossenes Eis und übersättigte die farblose Lösung unter starker Kühlung nach und nach mit Ammoniak; es schied sich ein krystallinischer Brei ab, der abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen wurde (35 g); weitere Mengen derselben Substanz liessen sich der ammoniakalischen Mutterlauge mit Aether entziehen. Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, spitzen, seidenglänzenden Nadeln, welche nach Schmp. (182—183) und Analyse

0.1434 g Sbst.: 37 ccm N (21°, 761 mm).

$C_5H_6N_3Cl$. Ber. N 29.27. Gef. N 29.55

mit dem vorbeschriebenen Methylamidochlorpyrimidin übereinstimmen, woraus dessen Constitution (4.2.6-) folgt.

1. Verhalten des 4.2.6-Methylamidochlorpyrimidins (Schmp. 181—182°).

a) Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen der genannten Base (1.5 g) mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 0.7 g rothem Phosphor entsteht zunächst ein Krystallbrei des Jodhydrats, der aber in wenigen Minuten unter Schäumen in Lösung geht, wobei Salzsäure entweicht. Nach einstündigem Kochen verdünnt man mit etwas Wasser, filtrirt vom Phosphor ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, wobei sich Krystalle abscheiden; ihre Menge nimmt beim Erkalten erheblich zu. Sie werden auf Thon abgesogen und in Wasser gelöst; Ammoniak fällt eine röthliche, schwammige Substanz, welche in ein weisses krystallinisches Pulver übergeht, wenn man das Ganze zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade eindunstet. Das mit Wasser vom Jodammonium befreite Pulver krystallisirt aus viel siedendem Wasser in glasglänzenden, flachen Nadeln, enthält nur noch Spuren von Halogen (am Kupferdraht nachweisbar), löst sich in fixen Alkalien und ist den Analysen zu Folge regenerirtes Iminomethyluracil, $C_5H_7N_3O$.

0.1502 g Sbst.: 44 ccm N (21°, 760 mm).

0.1780 g Sbst.: 0.3105 g CO_2, 0.0951 g H_2O.

$C_5H_7N_3O$. Ber. C 48.00, H 5.60, N 33.60.
Gef. » 47.57, » 5.94, » 33.51.

[1]) Ann. d. Chem. **262**, 365.

Der Körper schwärzt sich von ca. 290° an und schmilzt bei ca. 297—299° unter starkem Aufschäumen zu einer braunen Masse. Genau ebenso verhielt sich eine Probe des Jaeger'schen Iminomethyluracils; sein Endecker giebt an, dass es schon bei 270° unter Zersetzung schmelze.

Hiernach hat also die siedende Jodwasserstoffsäure auf das Methylamidodichlorpyrimidin nicht reducirend, sondern lediglich hydrolytisch gewirkt, d. h. einen Ersatz des Halogens durch Hydroxyl herbeigeführt.

Die gewünschte Reduction lässt sich dagegen bewerkstelligen durch

b) Zinkstaub. 5g Methylamidochlorpyrimidin vom Schmp. 181—182° werden mit 500 ccm Wasser und 40 g Zinkstaub 2½ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Lösung heiss filtrirt und auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Die hinterbliebene Kruste löst man in etwa 50 ccm siedendem Wasser, übersättigt die Lösung heiss mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des ausfallenden Zinkoxyds und filtrirt sie von einigen Flocken ab, wonach sich beim Erkalten ein aus glitzernden Blättern bestehendes Pulver abscheidet. Abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen, sublimiren sie bereits auf dem Wasserbade in langen, seidenglänzenden Nadeln unter Verbreitung des Geruchs nach Acetamid; von Spuren Asche werden sie durch Destillation befreit, wonach sie eine klingend harte, schneeweisse, krystallinische Masse darstellen (1.7 g). Ihre Lösung in heissem Wasser bläut nicht Lakmus. Von Säuren wird die Substanz leicht gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159—160°. Sie ist den Analysen zu Folge

4.2-Methylamidopyrimidin, $NH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}\overset{N=C.CH_3}{\underset{N=CH}{\overset{\cdot\cdot}{C}H}}$.

0.1720 g Sbst.: 0.3518 g CO_2, 0.1052 g H_2O.

0.1678 g Sbst.: 0.3407 g CO_2, 0.1002 g H_2O.

0.1349 g Sbst.: 46.4 ccm N (27.5°, 764 mm).

$C_5H_7N_3$.	Ber. C 55.05,	H 6.42,	N 38.53.
	Gef. » 55.78, 55.38,	» 6.63, 6.64,	» 38.46.

c) Anilin. Wenn man ein Gemisch von 1.4 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 181—182°) und 1.9 g Anilin im Reagensglas auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich plötzlich unter Aufschäumen eine klare Lösung und steigert sich die Wärme weit über 100°. Alsdann gesteht das Ganze beim Reiben zu einer krystallinischen Masse. Sie giebt mit kochendem Wasser eine klare Lösung, aus der sich durch Ammoniak eine anfangs milchige, schnell krystallinisch erstarrende

Fällung abscheidet. Aus viel kochendem Wasser oder wenig siedendem Alkohol schiesst die neue Base,

4.2.6-Methylamidcanilidopyrimidin, $NH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}\overset{\cdot\cdot}{C}H$ (N—C.CH_3 / N=C.NH.C_6H_5),

in langen Nadeln vom Schmp. 173° an.

0.2011 g Sbst.: 0.4880 g CO_2, 0.1109 g H_2O.
0.1317 g Sbst.: 33.6 ccm N (26.5°, 754 mm).

$C_{11}H_{12}N_4$. Ber. C 66.00, H 6.00, N 28.00.
Gef. » 66.18, » 6.13, » 28.19.

Der Körper löst sich in verdünnter Salzsäure; diese Lösung giebt mit starker Salzsäure ein feinkrystallinisches Chlorhydrat, mit Kaliumbichromat ein anfangs öliges, bald krystallinisch erstarrendes, sehr schwer lösliches, gelbes Chromat, mit Pikrinsäure eine gelbe pulvrige Fällung, mit Chlorplatin sehr schwer lösliche, gelbliche Flocken resp. mikroskopische Nädelchen und mit Chlorgold in sehr verdünnter Lösung einen Niederschlag feiner, verfilzter Nädelchen.

d) Kaliumsulfhydrat (10 ccm, 2.4-fach normales, alkoholisches) wurden mit 2.8 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 181—182°) eine Stunde lang im Rohr auf 100° erhitzt, der krystallinische Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und das weisslich-gelbe, krystallinische Pulver in etwa 350 ccm siedendem Wasser gelöst; beim Erkalten schied sich in langen, gelben, feinen Nadeln

4.2.6-Methylamidothiopyrimidin, $NH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}\overset{\cdot\cdot}{C}H$ (N—C.CH_3 / N=C.SH),

aus:

0.1508 g Sbst.: 0.2451 g $BaSO_4$.

$C_5H_7N_3S$. Ber. S 22.69. Gef. S 22.32.

Der Körper löst sich leicht in fixem Alkali und in Salzsäure, schwer in kochendem Alkohol und Wasser; er verflüchtigt sich, auf dem Uhrglas erhitzt, bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, unter Hinterlassung eines geringen bräunlichen Rückstandes und condensirt sich aus seinem Dampf in Form eines weissgelben, krystallinischen Pulvers.

Eine alkalische Lösung des 4.2.6-Methylamidothiopyrimidins giebt, mit Benzoylchlorid durchgeschüttelt, eine körnig-krystallinische Abscheidung, welche aus warmem 50-procentigem Alkohol in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln anschiesst und sich schwer in heissem Aceton, Benzol und Essigester löst. Sie ist den Analysen zu Folge ein Monobenzoylderivat des Methylamidothiopyrimidins, $C_4H_3(CH_3)N_3.S.COC_6H_5$.

0.1516 g Sbst.: 22.7 ccm N (24°, 765 mm).
0.1957 g Sbst.: 0.4190 g CO_2, 0.0824 g H_2O.

$C_{12}H_{11}N_3SO$. Ber. C 58.77, H 4.49, N 17.14.
Gef. » 58.39, » 4.67, » 17.01.

Die Substanz löst sich nicht mehr in Alkalilauge, enthält also offenbar nicht mehr das freie Sulfhydryl —SH, besitzt demnach die Formel:

$$\begin{array}{l} \overset{\cdot\cdot}{N}-\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3 \\ NH_2.\overset{\cdot}{C}\quad\overset{\cdot}{C}H \\ \overset{\cdot}{N}=\overset{\cdot}{C}.S.COC_6H_5 \end{array}.$$

Der Körper sintert von ca. 128° an, schmilzt bei 130—133° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei weiterer Temperatursteigerung immer trüber, schliesslich völlig undurchsichtig wird und endlich zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt, die gegen 190—200° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit schmilzt.

Um das durch Hitze gebildete Umwandlungsproduct kennen zu lernen, erwärmten wir die Benzoylverbindung ½ Stunde in einem Anilindampfbade, lösten die dunkelrothbraune, nach dem Erkalten glasige Masse in siedendem Eisessig und liessen erkalten; es schieden sich rothbraune Nadeln ab, welche, aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, ein citronengelbes Krystallpulver, aus kleinen Rhomboëdern bestehend, lieferten. Die Substanz sintert von ca. 180° an und schmilzt bei 189°; sie ist isomer mit der Benzoylverbindung vom Schmp. 130—133°.

0.2060 g Sbst.: 0.4430 g CO_2, 0.0857 g H_2O.
0.1505 g Sbst.: 23.3 ccm N (29°, 761 mm).
0.1482 g Sbst.: 0.1409 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{11}N_3SO$. Ber. C 58.77, H 4.49, N 17.14, S 13.06.
Gef. » 58.65, » 4.62, » 17.12, » 13.06.

Da sich die neue Verbindung, im Gegensatz zu dem bei 130—133° schmelzenden Isomeren, leicht in fixem Alkali löst, dürfte sich die Benzoylgruppe vom Sulfhydryl an die Amidogruppe verschoben haben, also dem Körper die Constitution

$$[C_4H(CH_3)N_2](SH)NH.COC_6H_5$$

zukommen.

e) Harnstoff. Wenn man 2 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 181—182°) mit 1 g Harnstoff im Reagensrohr auf ca. 195° erhitzt, so bilden sich zunächst zwei Schichten, die sich aber beim Durchrühren unter plötzlichem, heftigem Aufschäumen in eine homogene, gelbe Flüssigkeit verwandeln, welche dann bald noch in der Hitze zu einer hellgelben, bröcklich-krystallinischen Masse gesteht. Sie wird mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben, auf Thon gestrichen und in 10—15 ccm heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst; die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten einen Brei von spitzen, zu Sternen vereinigten Nadeln ab, die man absaugt und in heissem Wasser löst.

Diese Lösung wird mit Ammoniak schwach übersättigt, worauf entweder sofort oder beim Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks ein aus Nädelchen (A) bestehendes Pulver ausfällt. Auf dem Platinblech langsam erhitzt, verflüchtigt es sich und sublimirt, ohne vorher zu schmelzen; im Reagensglas erhitzt, verflüchtigt es sich theils, theils verkohlt es und giebt dabei den stechenden Geruch der Cyansäure.

Einen Körper (B) von anscheinend ganz gleichen Eigenschaften gewinnt man, wenn man das isomere Methylamidochlorpyrimidin vom Schmp. 215° mit Harnstoff auf 210° erhitzt und das unter analogen Erscheinungen entstandene Schmelzproduct in gleicher Weise aufarbeitet.

Die Körper (A) und (B) sind, wie auch die Analysen vermuthen lassen, offenbar identisch.

A. 0.1190 g Sbst.: 41.2 ccm N (24°, 757 mm).
0.1592 » » 0.2178 CO_2, 0.0720 H_2O.
B. 0.1041 » » 35.3 ccm N (23°, 760.5 mm).
0.1658 » » 0.2293 CO_2, 0.0661 H_2O.

	A.	B.	Ber. f. $C_8H_{11}N_7O_3$.
C	37.31	37.80	37.95.
H	5.03	4.47	4.35.
N	38.89	38.46	38.75.

Die den berechneten Zahlen zu Grunde gelegte Formel $C_8H_{11}N_7O_3$ leitet sich von den Formeln des Methylamidochlorpyrimidins und Harnstoffs nach folgender Gleichung ab:

$$C_5H_6N_3Cl + 3CO(NH_2)_2 = HCl + 2NH_3 + C_8H_{11}N_7O_3.$$

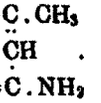
Ob der neue Körper thatsächlich diese Formel und welche Constitution er besitzt, muss weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

2. *Verhalten des 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidins* (Schmp. 215°).

a) *Jodwasserstoffsäure.* Man kocht 1.5 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°) mit 1 g rothem Phosphor und 9 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 1 Stunde lang, dampft dann das Ganze auf ein kleines Volumen ein, löst den nach dem Erkalten entstandenen Krystallbrei in wenig Wasser und übersättigt die vom Phosphor abfiltrirte Lösung stark mit Kalilauge, worauf sich ein feinkörnig krystallinisches Pulver (0.7 g) abscheidet.

Nach dem Umkrystallisiren aus einer kleinen Menge heissen Wassers stellt es glasglänzende Prismen vom Schmp. 194—195° dar.

Dieselben bestehen aus:

4, 6-Methylamidopyrimidin,  .

0.1933 g Sbst.: 0.3900 CO_2, 0.1155 H_2O.
$C_5H_7N_3$. Ber. C 55.05, H 6.42.
Gef. » 55.02, » 6.64.

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn eine Lösung von 3 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°) in 300 ccm heissem Wasser mit

b) Zinkstaub (20 g) 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Die heiss filtrirte Lösung wird eingedampft, die hinterbliebene, zinkhaltige Krystallkruste in wenig Wasser und etwas Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit heiss mit Kalilauge übersättigt bis zur Wiederauflösung des Zinkoxyds, von einigen Flocken abfiltrirt und erkalten gelassen, worauf sich ein Krystallbrei abscheidet, den man auf einem Conus absaugt und auf Thon trocknet. Aus wenig heissem Wasser schiesst die Base in derben Säulen vom Schmp. 194—195° an; sie ist also, wie auch die Analyse zeigt:

0.1398 g Sbst.: 48.4 ccm (24°, 758 mm).

$C_5H_7N_3$. Ber. N 38.53. Gef. N 38.94,

das vorbeschriebene 4.6-Methylamidopyrimidin.

Diese Base sublimirt in farblosen Nadeln und Blättchen, destillirt unzersetzt und löst sich ziemlich leicht in Wasser, dem sie stark alkalische Reaction ertheilt, während die Lösung des isomeren 4.2-Methylamidopyrimidins (s. oben) neutral ist. Die salzsaure Lösung des 4.6-Methylamidopyrimidins giebt mit Chlorplatin zugespitzte, flache, gelbe Nadeln, mit Pikrinsäure ein feines gelbes Pulver, mit Chlorgold gelbe, gefiederte Nadeln und mit Kaliumbichromat keine Fällung.

c) Anilin. Ein Gemisch von 1.4 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°) und 1.8 g Anilin erhitzt sich auf dem Wasserbade bis weit über 100° und gesteht dann beim Reiben zu einer öldurchtränkten Krystallmasse. Diese löst man in heissem Wasser, verjagt nach Zusatz von Kali das unveränderte Anilin durch Wasserdampf und löst das nichtflüchtige, gelbe, zähe Harz nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter, heisser Salzsäure auf; beim Erkalten derselben schiesst in radialfaserigen Krystallkugeln ein Chlorhydrat an, das man absaugt und aus dem man die Base mit Kali als Emulsion frei macht und mit Aether ausschüttelt.

Beim Verdunsten desselben hinterbleibt sie zunächst als klebriges, farbloses Harz, welches beim Stehenlassen über Nacht an einigen Stellen zu Krystallen erstarrt, durch die man Emulsionen der Base nun sofort zum Erstarren bringen kann. Die wässrig-alkoholische Lösung der Base liess nach dem Einimpfen einiger Kryställchen ein Pulver ausfallen, welches aus kleinen, glasglänzenden Täfelchen oder kurzen Prismen vom Schmp. 118—119° bestand. Diese sind

4.6.2-Methylamidoanilidopyrimidin, $C_6H_5.NH.\overset{\displaystyle N=C.CH_3}{\underset{\displaystyle N=C.NH_2}{C\quad CH}}$

0.2004 g Sbst.: 0.4871 CO_2, 0.0108 H_2O.

$C_{11}H_{12}N_4$. Ber. C 66.00, H 6.00.

Gef. » 66.29, » 5.99.

d) Kaliumsulfhydrat wirkt auf das bei 215° schmelzende Methylamidochlorpyrimidin genau ebenso wie auf das bei 181° schmelzende Isomere (s. oben) ein; auch die Aufarbeitung des Productes lässt sich in der nämlichen Weise vornehmen. Man erhält dabei

4.6.2-Methylamidothiopyrimidin, $HS.\overset{\cdot\cdot}{C}\overset{\cdot\cdot}{=}\overset{\cdot}{N}-\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ / $\overset{\cdot}{C}H$ / $\overset{\cdot}{N}=C.NH_2$.

0.1525 g Sbst.: 0.2532 $BaSO_4$.

$C_5H_7N_3S$. Ber. S 22.69. Gef. S 22.80.

Die Substanz löst sich sowohl in fixen Alkalien wie in verdünnten Mineralsäuren; durch starke Salzsäure giebt sie eine weisse, pulvrige Fällung des Chlorhydrats. Aus kochendem Wasser schiesst sie in irisirenden, rhombischen Blättchen oder flachen, linealartigen Nadeln an, die sich von ca. 260° an bräunen, dann dunkler werden und bei 280° noch nicht schmelzen. Auf dem Uhrglas erhitzt, zerspringen die Krystalle und schmelzen schliesslich unter Schwärzung und Aufschäumen.

e) Harnstoff. Die Einwirkung desselben auf das bei 215° schmelzende Methylamidochlorpyrimidin ist bereits oben beschrieben worden.

IV. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°.

Dass bei der Einwirkung der beiden, in der Ueberschrift genannten Substanzen das eine Chloratom durch Wasserstoff, das andere durch Hydroxyl ersetzt wird, haben wir bereits früher[1]) mitgetheilt, mussten es aber unentschieden lassen, ob in dem entstandenen Methyloxypyrimidin das Hydroxyl die 2- oder die 6-Stellung einnimmt:

$HO.\overset{\cdot\cdot}{C}\overset{\cdot\cdot}{=}\overset{\cdot}{N}-\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ / $\overset{\cdot}{C}H$ / $\overset{\cdot}{N}=CH$ (I)

4.2-Methyloxypyrimidin

$\overset{\cdot}{C}H\overset{\cdot\cdot}{=}\overset{\cdot}{N}-\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ / $\overset{\cdot}{C}H$ / $\overset{\cdot}{N}=C.OH$ (II).

4.6-Methyloxypyrimidin

Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, dass die zweite Formel zutrifft, da man nach Austausch des Hydroxyls zunächst durch Chlor und dann durch die Amidogruppe zu dem weiter oben beschriebenen 4.6-Methylamidopyrimidin vom Schmp. 194—195° gelangt.

Zur Darstellung von

4.6-Methyloxypyrimidin

verfährt man wie folgt:

[1]) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1533.

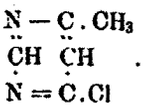
In ein heisses Gemisch von 60 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 7 g rothem Phosphor werden 15 g Methyldichlorpyrimidin eingetragen, und zwar portionsweise, weil jedesmal ein sehr heftiges Aufkochen unter lebhafter Salzsäureentwickelung stattfindet. Ist Alles eingetragen, so wird das Ganze noch etwa 15 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, dann mit 60 ccm Wasser verdünnt, filtrirt, aus dem Filtrat die Jodwasserstoffsäure im Vacuum bei ca. 80° abdestillirt, der dabei verbliebene krystallinische Rückstand in ca. 30 ccm heissem absolutem Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Aether das schon früher beschriebene Jodhydrat des Methyloxypyrimidins niedergeschlagen (ca. 15 g).

Um die freie Base zu gewinnen, schüttelt man eine Lösung von 1.2 g Jodhydrat mit soviel aufgeschlämmtem Silberoxyd, dass eine filtrirte Probe der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr gefällt wird. Dann wird die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft, wobei eine krystallinische Kruste hinterbleibt. Diese löst sich leicht in Wasser, ohne ihm alkalische Reaction auf Lakmus zu ertheilen, ferner in Chloroform, warmem Aether und Alkohol und schiesst aus warmem Benzol in flachen, zugespitzten Nadeln an. Der Körper destillirt unzersetzt; das Destillat erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse vom Schmp. 149—150°. Sie enthält noch unwägbare, durch Verbrennen am Kupferdraht nachweisbare Mengen Halogen und besteht aus Methyloxypyrimidin, $C_5H_6N_2O$:

0.1550 g Sbst.: 34.8 ccm N (17.5°, 751 mm).
0.1956 g Sbst.: 0.3901 CO_2, 0.0958 H_2O.

$C_5H_6N_2O$. Ber. C 54.55, H 5.46, N 25.46.
Gef. » 54.39, » 5.44, » 25.78.

4.6-Methylchlorpyrimidin,



Das zuvor erwähnte Jodhydrat des 4.6-Methyloxypyrimidins (9 g) wird mit 20 ccm Phosphoroxychlorid im Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa ½ Stunde lang erwärmt, wobei es unter Bräunung und Entwickelung von Halogenwasserstoff in Lösung geht. Dann verjagt man in einer Schale auf dem Wasserbade den grössten Theil des überschüssigen Phosphorchlorids, versetzt das rückständige braunrothe Oel zunächst mit Eisstückchen und wässriger schwefliger Säure und erwärmt schliesslich unter zeitweiligem Zusatz von schwefliger Säure gelinde, bis das Oel völlig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird jetzt unter starker Kühlung mit Kali stark übersättigt; es entsteht eine Emulsion, die man mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterlässt die

Aetherschicht ein farbloses Oel (2.7 g), das bei 173—174° unter 758 mm Druck destillirt und zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 38—39.5° erstarrt. Das so gewonnene 4.6-Methylchlorpyrimidin, $C_4H_2Cl(CH_3)N_2$.

0.2027 g Sbst.: 0.2282 AgCl.

$C_5H_5ClN_2$. Ber. Cl 27.63. Gef. Cl 27.86,

riecht stechend, ähnlich dem Nitrobenzylchlorid, verflüchtigt sich allmählich beim Aufbewahren an der Luft und löst sich leicht in Säuren.

Umsetzungen des 4.6-Methylchlorpyrimidins.

a) **Ammoniak.** Wenn man 3.5 g Chlorbase mit 25 ccm alkoholischem Ammoniak im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt, so scheiden sich reichlich Krystalle ab. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die hinterbliebene Krystallkruste in wenig heissem Wasser gelöst, mit Kali übersättigt, die dadurch abgeschiedene, bald krystallinisch erstarrte Emulsion abgesogen und aus 5 ccm heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man derbe Säulen erhält. Der Körper ist nach Schmp. (194—195°), sonstigen Eigenschaften und Analyse:

0.1383 g Sbst.: 48.7 ccm N (26°, 754 mm).

$C_5H_7N_3$. Ber. N 38.53. Gef. N 39.01,

identisch mit dem oben beschriebenen, aus 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidin vom Schmp. 215° erhaltenen 4.6-Methylamidopyrimidin, sodass also das Methylchlorpyrimidin vom Schmp. 38° die Constitution 4.6 besitzt.

b) **Anilin** und 4.6-Methylchlorpyrimidin geben, wenn man sie im Mengenverhältniss 2:1 Mol. ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, einen Krystallbrei. Er wird in Wasser gelöst und durch Wasserdampf von überschüssigem Anilin befreit. Ammoniak fällt alsdann einen Krystallbrei aus, der nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser feine, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 146° ergiebt. Sie sind

4.6-Methylanilidopyrimidin, $\begin{matrix} N-C.CH_3 \\ CH\ \ CH \\ N=C.NH.C_6H_5 \end{matrix}$.

0.1658 g Sbst.: 0.4337 g CO_2, 0.0932 g H_2O.

$C_{11}H_{11}N_3$. Ber. C 71.35, H 5.95.

Gef. » 71.34, » 6.23.

Die salzsaure Lösung der Base giebt ein Chloroplatinat in gelben, feinen, verfilzten Nädelchen.

c) **Kaliumsulfhydrat** (5 ccm, 3-fach normales, alkoholisches) und 1.2 g 4.6-Methylchlorpyrimidin wirken unter freiwilliger Er-

wärmung auf einander ein. Man erhitzt das Gemisch im Druckrohr 1 Stunde lang auf 100°, verdünnt, wäscht den entstandenen gelblichen Krystallbrei mit Wasser und krystallisirt ihn aus viel kochendem Wasser um, aus dem die neue Substanz in flachen, schief abgeschnittenen, gelblichen Nadeln resp. rhombischen Blättern anschiesst. Das so gewonnene

4,6-Methylthiopyrimidin, $\begin{matrix} N & - & C\,.\,CH_3 \\ CH & & CH \\ N & = & C\,.\,SH \end{matrix}$,

0.2158 g Sbst.: 0.3727 g CO_2, 0.0989 H_2O.

0.1423 g Sbst.: 0.2660 g $BaSO_4$.

$C_5H_6N_2S$. Ber. C 47.62, H 4.76, S 25.40.
Gef. » 47.10. » 5.09, » 25.67,

sintert von ca. 190° ab, indem die feineren Partikeln an den Rohrwandungen in eine bräunliche Flüssigkeit übergehen; die Hauptmenge schmilzt dann bei etwa 255° unter heftigem Aufschäumen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Der Körper löst sich leicht in fixem Alkali.

Um die Sulfhydrylgruppe in dem vorliegenden Körper nachzuweisen, wurde versucht, ihn zum Disulfid zu oxydiren. Zu dem Zwecke fügte man zu einer Lösung von 0.6 g Methylthiopyrimidin in 5 ccm *n*-Natron eine Jod-Jodkalium-Lösung, die 0.6 g freies Jod enthielt; die Färbung desselben verschwand sofort. Die klare Flüssigkeit wurde jetzt auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sie sich milchig trübte; die Trübung verwandelte sich beim Schütteln in einen Krystallbrei, der sich sehr leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, weniger in Ligroïn löste. Aus seiner Lösung in Ligroïn scheidet sich der Körper beim Abkühlen mit Eis in krystallinischen Körnern ab, welche etwas über 100° erweichen, bei 105—107° schmelzen und der Analyse zu Folge das erwartete Disulfid, $C_5H_5N_2S\,.\,SC_5H_5N_2$, darstellen:

0.2007 g Sbst.: 0.3544 g CO_2, 0.0777 g H_2O.

$C_{10}H_{10}N_4S_2$. Ber. C 48.00, H 4.00.
Gef. » 48.15. » 4.30.

Da das Disulfid gegen Erwartung viel niedriger schmilzt, als die Sulfhydrylverbindung, so wurde zur Prüfung, ob dem Disulfid die obiger Formel entsprechende Molekulargrösse zukomme, eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger vorgenommen:

0.4041 g Sbst. in 8.45 g Benzol gab $J = 0.485°$.

$C_{10}H_{10}N_4S_2$. Ber. M 250. Gef. M 263.

V. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und rauchende Jodwasserstoffsäure.

Aus diesen beiden Substanzen entsteht unter den früher [1]) beschriebenen Bedingungen das Jodhydrat des Methyljodpyrimidins, $C_5H_2J(CH_3)N_2$; ob das Jodatom die Stellung 2- oder 6-einnimmt, blieb noch unentschieden.

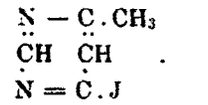
Wir haben aus dem Jodhydrat durch Alkali unter Kühlung die freie Jodbase als Oel abgeschieden und gefunden, dass sie nach dem Ausäthern und Trocknen einen stechenden Geruch besitzt und im Kältegemisch zu Krystallen erstarrt, die bei etwa 20° wieder schmelzen. Erwärmt man die Base (1.2 g) mit 1 g Anilin im Wasserbade 1 Stunde lang und arbeitet das bald erstarrte Product in derselben Weise auf, wie die aus 4.6-Methylchlorpyrimidin und Anilin erhaltene Schmelze (siehe oben), so gewinnt man eine Base, welche durch Schmp. (146—147.5°) und Analyse:

0.1452 g Sbst.: 29 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{11}H_{11}N_3$. Ber. N 22.70. Gef. N 22.81,

als 4.6-Methylanilidopyrimidin sich erweist. Demnach hat die jodirte Base die Constitution

4.6-Methyljodpyrimidin,



Die Einwirkung sowohl der rauchenden wie der bei 127° siedenden Jodwasserstoffsäure auf 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin verläuft also in der Weise, dass das in 2-Stellung befindliche Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wird; ferner tritt für das in 6-Stellung befindliche Chlor durch die kalte, rauchende Säure Jod, durch die kochende, verdünnte Säure Hydroxyl ein.

4-Methylpyrimidin und Salpetersäure.

In 10 ccm entrötheter, rauchender Salpetersäure, die mit einer Kältemischung stark gekühlt wird, tröpfelt man 2 g Methylpyrimidin ein, welches sich unter Zischen (und wenn nicht genügend gekühlt wird, unter Feuererscheinung) klar löst. Dann nimmt man die Lösung aus dem Kältegemisch, wonach sie sich allmählich freiwillig erhitzt. Man lässt nun die Temperatur durch zeitweiliges Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser nicht über ca. 40° steigen und nicht unter 35° fallen. Hört die spontane Erhitzung auf, so dampft man die gelbe Lösung im Vacuum bei 55° ein und versetzt den rückständigen gelben Syrup mit etwa 8 ccm warmen Wassers; beim Erkalten scheiden sich jetzt derbe, gelbliche Prismen (2.3 g) aus, die das Nitrat einer neuen Base

[1]) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1534.

darstellen. Man saugt das Salz ab, löst es in etwas heissem Wasser und fügt Ammoniak oder Kali im Ueberschuss hinzu: es scheidet sich ein Krystallbrei aus, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, farblose, glänzende Rhomboëder resp. rhombische Täfelchen darstellt. Sie schmelzen bei 134° und verpuffen bei stärkerem Erhitzen. Nach den Analysen hat die Substanz die Formel $C_5H_3N_3O$, die ebullioskopischen Bestimmungen zu Folge zu verdoppeln ist:

0.1822 g Sbst.: 0.3301 g CO_2, 0.0461 g H_2O.

0.1369 g Sbst.: 42.2 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{10}H_6N_6O_2$. Ber. C 49.59, H 2.48, N 34.71.
Gef. » 49.41, » 2.81, » 35.02.

0.4957 g Sbst. in 9 g Benzol: $\Delta = 0.55°$.

0.4695 g Sbst. in 9.7 g Benzol: $\Delta = 0.455°$.

$C_{10}H_6N_6O_2$. Ber. M 242. Gef. M 267, 284.

Das zuvor erwähnte Nitrat der Base bildet derbe Rhomboëder und schmilzt bei 157° unter heftigem Aufschäumen; es hat exsiccatortrocken die Formel $C_{10}H_6N_6O_2 . 2\,HNO_3$.

0.1077 g Sbst.: 29.2 ccm N (27°, 761 mm).

$C_{10}H_8N_8O_8$. Ber. N 30.43. Gef. N 30.17.

Das Chlorplatinat, $C_{10}H_6N_6O_2 . H_2PtCl_6$, fällt aus stark salzsaurer Lösung der Componenten allmählich in orangegelben Nadeln aus, die bei 250° noch nicht schmelzen.

0.6067 g Sbst.: 0.1802 g Pt.

$C_{10}H_8N_6O_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.80. Gef. Pt 29.70.

Die Entstehung der Base aus dem Methylpyrimidin lässt sich durch folgende Gleichung geben:

$$2\,C_5H_6N_2 + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + C_{10}H_6N_6O_2.$$

Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser Base sind im Gange.

---

445. Walther Borsche: Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. November.)

Die Nitrosophenole nehmen unter den Benzolabkömmlingen bekanntlich eine ganz eigenartige Stellung ein: sie reagiren unter gewissen Verhältnissen normaler Weise als Phenole, unter anderen als Monooxime der entsprechenden Chinone. Dieser Doppelcharakter veranlasste mich, das Verhalten der fraglichen Körperklasse bei einer typischen, bei den eigentlichen Phenolen sehr glatt verlaufenden Reaction zu studiren, nämlich bei der Kuppelung mit Diazobenzolverbindungen in alkalischer Lösung.

Schon der erste Versuch liess erkennen, dass der erwähnte Process in diesem Falle nicht so verläuft, wie es bei den echten Phenolen zu geschehen pflegt. Denn unter denselben Bedingungen, unter denen diese glatt die entsprechenden Azophenole liefern, tritt hier eine lebhafte, von stürmischer Stickstoffentwickelung begleitete Reaction ein.

Aus dem zurückbleibenden Product habe ich bisher fünf verschiedene Substanzen isoliren können. Die alkalische Flüssigkeit ist nach der Reaction mit braungelben Flocken erfüllt, die eine einheitliche Verbindung darzustellen scheinen; wegen ihrer grossen Neigung zum Verharzen habe ich sie aber bisher weder selbst krystallisirt erhalten, noch charakterisirbare Derivate daraus gewinnen können. Ebensowenig ist mir dies bei zwei anderen, phenolartigen Körpern gelungen, die sich durch ihre Löslichkeit in Aether unterscheiden. Dagegen sind die beiden, noch übrigen Verbindungen, die freilich einen verhältnissmässig geringen Theil der Reactionsproducte ausmachen, gut definirte Substanzen. Ihre Trennung gelingt leicht, wenn man ihre Lösung in Alkalilauge fractionirt, durch Einleiten von Kohlendioxyd fällt.

Die schwerer fällbare Verbindung

krystallisirt aus Alkohol in gelben, metallglänzenden Schuppen, die sich beim Erhitzen schwärzen und bei 174° lebhaft zersetzen.

Die analytische Untersuchung ergab:

C 72.55, H 4.49, N 7.12 pCt.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel $C_{12}H_9NO_2$ verlangt:

C 72.33, H 4.56, N 7.05 [O 16.07] pCt.

Die empirische Zusammensetzung ist also die eines Diphenylderivates, des Nitrosooxydiphenyls, $(C_6H_5).C_6H_3(NO)(OH)$. Das chemische Verhalten der Verbindung steht, soweit es bisher untersucht ist, mit dieser Annahme durchaus im Einklang.

Nitrosooxydiphenyl löst sich leicht in überschüssiger Alkalilauge, verdünnte Lösungen sind gelb, concentrirtere tief roth gefärbt. Auch von einer concentrirten Soda- oder Natrumbicarbonat-Lösung werden erhebliche Mengen der neuen Verbindung mit gelber Farbe aufgenommen.

Die Liebermann'sche Nitrosoreaction tritt mit ausgezeichneter Deutlichkeit auf.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht leicht eine Benzoylverbindung, braungelbe Blättchen, die bei 173—174° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{19}H_{13}NO_3$. Ber. C 75.21, H 4.32, N 4.63.

Gef. » 75.30, » 4.25, » 4.49.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird das Nitrosophenol in das leichtlösliche Chlorhydrat des 1-Oxy-4-amidodiphenyls

übergeführt; dasselbe bildet farblose Krystallwarzen, die unscharf bei 214° zu einer schwarzvioletten Flüssigkeit schmelzen.

$C_{12}H_{12}NOCl$. Ber. N 6.34. Gef. N 6.50.

Das freie Oxyamidodiphenyl bildet farblose, sehr unbeständige Nädelchen vom Schmelzpunkt 192°.

Bei der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert das Amidophenol in quantitativen Ausbeuten eine Substanz, die aus ihrer Lösung in Eisessig durch Wasser in braunen, stark glänzenden Blättchen gefällt wird; sie schmelzen bei 107° und besitzen die Zusammensetzung des Diphenyl-monochinons, $C_6H_5.C_6H_3O_2$.

$C_{12}H_8O_2$. Ber. C 78.24, H 4.38.
Gef. » 78.07, » 4.57.

Durch reducirende Agentien geht dieses Chinon in ein ausserordentlich leichtlösliches Hydrochinon über; die farblosen Lösungen desselben regeneriren bei Behandlung mit Oxydationsmitteln ohne Schwierigkeit das Ausgangsmaterial. Ein dabei entstehendes, dunkel gefärbtes Zwischenproduct scheint sich auch bei Einwirkung schwefliger Säure auf das Chinon zu bilden und nur schwierig durch dieses Reagens weiter reducirt zu werden. Es scheidet sich aus verdünnter Essigsäure in schwarzvioletten, metallglänzenden Blättchen ab, die bei 176—177° schmelzen.

Das Nitrosooxydiphenyl durch Behandlung mit alkalischer Ferricyankaliumlösung in *p*-Nitrooxydiphenyl überzuführen, gelang nicht. Salpetersäure führt gewöhnlich sogleich zu einer Dinitroverbindung, die je nach dem angewandten Lösungsmittel in flachen Nadeln oder glänzenden, schiefwinkeligen Prismen von dunkelgelber Farbe krystallisirt; sie schmilzt bei 203—204°.

$C_{12}H_8N_2O_5$. Ber. C 55.36, H 3.10, N 10.79 (O 30.75).
Gef. » 55.14, » 3.42, » 10.88.

Durch einige Aenderungen in den Versuchsbedingungen ist es mir übrigens geglückt, die Einwirkung der Salpetersäure zu mässigen und das Nitrosooxydiphenyl ziemlich glatt in eine, in gelblichen Nädelchen krystallisirende Substanz überzuführen; ich habe aber dieses Product noch nicht eingehender untersucht.

Eine Lösung von Diazobenzolchlorid wirkt auf die alkalische Lösung des Nitrosooxydiphenyls ganz ähnlich wie auf die des gewöhnlichen Nitrosophenols, nur ist das Reactionsproduct anscheinend weniger complicirt und bequemer aufzuarbeiten.

Die durch CO_2 leichter fällbare Verbindung

wurde aus siedendem Eisessig in olivengrünen, stark glänzenden Blättchen erhalten, die sich nach vorherigem Schmelzen bei 242—244° zersetzen. Die analytische Untersuchung derselben führte zu folgendem Resultat:

C 77.85, H 4.87, N 5.63 pCt.

Diese Werthe weichen nur sehr wenig von denen ab, die sich aus der Formel $C_{18}H_{13}NO_2$ berechnen:

C 78.51, H 4.76, N 5.10 (O 11.63) pCt.

Es scheint, dass die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Zahlen durch geringe, dem Rohproduct anhaftende Verunreinigungen veranlasst werden, die durch Umkrystallisiren nur schwierig sich entfernen lassen.

Ein durch die Benzoylverbindung hindurch gereinigtes Präparat ergab in der That Werthe, die mit den oben berechneten erheblich besser übereinstimmen:

C 78.51, H 5.14, N 5.42 pCt

Es war rein gelb gefärbt und zersetzte sich bei 242°.

Aus dem chemischen Charakter der Substanz lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass sie durch Eintritt zweier Phenylgruppen in den Kern des Nitrosophenols entstanden und demnach der Diphenylbenzolgruppe zuzurechnen ist.

Das *p*-Nitrosooxydiphenylbenzol giebt die Liebermann'sche Reaction ebenso glatt wie die einfach phenylirte Verbindung. Seine Lösung in Alkalilauge ist je nach der Concentration gelb bis tief rothbraun gefärbt. Das Hydroxylwasserstoffatom wird leicht durch Säureradicale vertreten, mit gleicher Leichtigkeit lassen sich umgekehrt die entstandenen Ester in ihre Componenten zerlegen.

Die Benzoylverbindung krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol theils in Nadeln, theils in glänzenden, kleinen Prismen von goldbrauner Farbe; beide Formen schmelzen bei 163—164°. Ihre Zusammensetzung stimmte mit der Theorie überein:

$C_{25}H_{17}NO_3$. Ber. C 79.12, H 4.52, N 3.70.
Gef. » 78.73, » 4.72, » 3.90.

Behandelt man *p*-Nitrosooxydiphenylbenzol bei Wasserbadtemperatur mit Zinngranalien und rauchender Salzsäure, so entsteht das Chlorhydrat des *p*-Amidooxydiphenylbenzols; es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln, die sich oberhalb 180° dunkel färben und bei etwa 240° sich völlig zu einer braunrothen Flüssigkeit zersetzt haben.

$C_{18}H_{16}NOCl$. Br. N 4.72. Gef. N. 4.76.

Das freie Amidophenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, perlmutterglänzenden Blättern; sie sind zunächst farblos, färben sich aber im Licht und an der Luft schnell rosenroth. Eine Verbrennung ergab:

$C_{18}H_{15}NO$. Ber. C 82.71, H 5.79.
Gef. » 82.94, » 5.96.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 146—147°.

Durch passend geleitete Oxydation liefert das Amidophenol reichliche Quantitäten einer Substanz, die aus verdünnter Essigsäure

in langen, prachtvoll rothen Nadeln sich abscheidet; diese verflüssigen sich bei 137 – 138° und sind entsprechend der Formel des Diphenylbenzochinons zusammengesetzt:

$C_{18}H_{12}O_2$. Ber. C 83.06, H 4.65.
Gef. » 82.90, » 4.66.

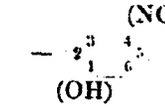
Wenn man Diphenylbenzochinon in Eisessig löst und auf die Lösung Zinkstaub einwirken lässt, bekommt man leicht das zugehörige Hydrochinon; es bildet farblose, sich aber bald bräunende Blätter, die bei 177 – 178° schmelzen.

$C_{18}H_{14}O_2$. Ber. C 82.41, H 5.38.
Gef. » 82.03, » 5.38.

Gelinde Oxydation regenerirt daraus das Chinon.

Mittels alkalischer Ferricyankaliumlösung liess sich aus dem Nitrosooxydiphenylbenzol das correspondirende Nitrophenol nicht darstellen. Auch gegen kalte concentrirte Salpetersäure ist das Nitrosophenol anscheinend beständig; beim Erwärmen damit oder bei Anwendung rauchender Säure tritt zwar lebhafte Reaction ein, indess bilden sich dabei vorwiegend harzige, zu näherem Studium wenig einladende Producte.

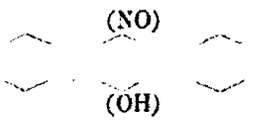
Ueber die Constitution der beiden neuen Nitrosophenole vermag ich bisher noch nichts Bestimmtes anzugeben. Bei der Kuppelung parasubstituirter Phenole mit Diazoverbindungen tritt die Azogruppe bekanntlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe. Bezeichnet man nun das an Sauerstoff gebundene Kohlenstoffatom des Nitrosophenols mit 1 und nimmt an, dass das Nitrosooxydiphenyl aus einem 2-Benzolazo-4-nitrosophenol-1 durch Herausspaltung des Azostickstoffes entstanden sei, so käme der neugebildeten Verbindung die Structur



zu. Diese Annahme findet eine Stütze in dem Verhalten der Substanz gegen Salpetersäure. Aus analogen Reactionen[1]) darf man schliessen, dass die beiden Nitrogruppen des dabei gebildeten Dinitrooxydiphenyls, $C_{12}H_8N_2O_5$, die Stellungen 4 und 6 innehaben. Dass die für den Eintritt einer dritten Nitrogruppe dann allein in Frage kommende Stellung 2 durch das Phenylradical besetzt ist, entspricht der Beobachtung, dass auch bei energischer Behandlung mit Salpetersäure nicht mehr, als zwei Nitrogruppen aufgenommen werden. Weiter würde sich aus dieser Ueberlegung

[1]) cf. z. B. Ann. d. Chem. 279, 32.

für das Nitrosooxydiphenylbenzol, das überhaupt nicht glatt nitrirbar ist, die Constitution



ergeben.

Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, die Richtigkeit obiger Ueberlegung experimentell zu beweisen. Da das Orthooxydiphenyl durch die Untersuchung von Graebe und Schestakow[1]) bekannt geworden ist, schien es möglich, das Nitrosooxydiphenyl nach einer der sonst zur Darstellung der Nitrosophenole üblichen Methoden daraus zu gewinnen. Unter den bisher gewählten Bedingungen habe ich aber gut charakterisirbare Mengen der gesuchten Substanz nicht erhalten.

Ich bin im Begriff, die begonnene Untersuchung sowohl auf andere Nitrosophenole auszudehnen, wie auch complicirtere Diazoverbindungen dazu heranzuziehen. Ausführlicheres über ihre Ergebnisse und über die in dieser vorläufigen Mittheilung erwähnten Verbindungen hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können.

446. G. Krämer und A. Spilker: Das Wachs der Bacillariaceen und sein Zusammenhang mit dem Erdöl.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Krämer.)

Es ist schon lange bekannt[2]), dass in dem Plasma der Bacillariaceen, gewöhnlich Diatomeen genannt, Oeltröpfchen enthalten sind, welche nicht selten symmetrisch zu 4—6 in dem Zellinhalt vertheilt, sich durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen und deshalb unter dem Mikroskop leicht von den gleichzeitig darin vorkommenden Hohlräumen unterscheidbar sind. Welche Functionen diese Oeltröpfchen in dem Leben der Organismen auszuüben haben und welcher Natur das Oel ist, hat man bisher noch nicht zu ermitteln unternommen. Bei der riesigen Verbreitung dieser, von Ehrenberg noch dem Thierreich zugesprochenen, durch die Mannigfaltigkeit und Schönheit ihrer Formen ausgezeichneten Lebewesen, ist dies auffällig genug. Trifft man sie doch in fast allen stehenden oder langsam fliessenden Gewässern an, so in dem Bodenschlamm der meisten Seeen und Fluss-

[1]) Ann. d. Chem. 284. 318.

[2]) Vergl. u. A. Ernst Pfitzer, Untersuchungen über den Bau und die Entwickelung der Bacillariaceen.

mündungen, sowie in dem der Meere aller Welttheile, wo sie die Hauptnahrung ihrer Bewohner bilden.

Eine reichlich fliessende Fundquelle für sie bilden auch die Torfmoore und zwar besonders die zu den medicinisch so wirksamen Moorbädern dienenden Niedermoore; es gelingt deshalb auch schon dem unerfahrenen Mikroskopiker, eine grosse Anzahl von Bacillariaceen-Formen darin aufzufinden und sich mit deren Eigenart bekannt zu machen.

Diese Moore, wie z. B. die von Franzensbad und Elster, welche bis jetzt der Untersuchung zu Grunde gelegt wurden, geben, nach vorausgegangenem Trocknen mit Benzol oder Toluol systematisch behandelt, einen Auszug, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine braunschwarze, wachsartige Masse hinterlässt, in welcher sich beim Erkalten mehr oder weniger Schwefelkrystalle eingebettet finden. Die Ausbeute betrug bei dem erstgenannten Moor rund 4 pCt., bei dem zweiten war sie erheblich geringer, insofern, als nur $1^1/_2$ pCt. Wachs erhalten wurden. Der offenbar auf die Thätigkeit der Schwefelbacterien zurückzuführende Schwefelgehalt im Moor ist verhältnissmässig hoch, konnten doch in einem Falle aus dem Wachs des Franzenbader Moors durch vorsichtiges Umschmelzen allein 4.5 pCt. Schwefel in Substanz abgetrennt werden, während weitere 5.87 pCt. durch Auskochen mittels Kalkmilch erhalten wurden. Das Wachs des Moors von Elster enthielt noch etwas mehr davon, laut Analyse mittels Salpeterschmelze 11.26 pCt.

Unter diesen Umständen würde es wohl schwer gelungen sein, aus der auch noch Asche enthaltenden unreinen Substanz etwas Fassbares herauszuarbeiten, wenn nicht G. Krämer zufällig mit einem Vorkommen von Bacillariaceen bekannt geworden wäre, das, wohl fast einzig in seiner Art, nicht nur gestattete, die erwähnte wachsartige Substanz in für die Untersuchung ausreichender Menge und in grösserer Reinheit darzustellen, sondern auch die in Nachstehendem enthaltenen Schlüsse aufzubauen, welche, wie wir glauben, geeignet sind, die viel umstrittene Frage nach dem Rohmaterial für die Erdölbildung, zu einem gewissen Abschluss zu bringen.

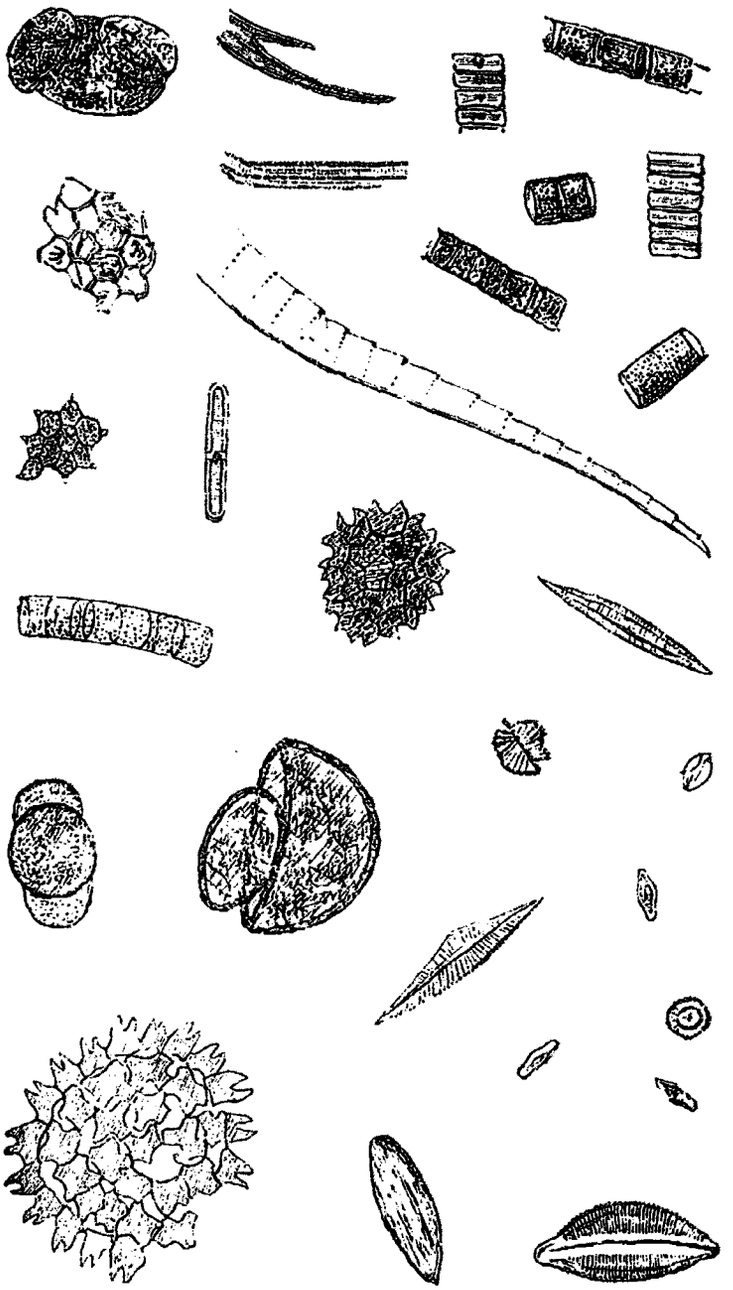
Auf dem in der Uckermark befindlichen Gute Ludwigshof, Hrn. Rittmeister a. D. Köhlmann gehörig, befindet sich ein, wie mir berichtet wurde, vor vielen Jahren nach dem benachbarten Haff abgelassener See von etwa 900 Hektaren Fläche, der seitdem von einer dichten, etwa 1 Fuss starken Torfdecke überwachsen ist, unter welcher sich in einer bis 14 m mächtigen Schicht eine graubraune, krümelige, sich etwas fettig anfühlende Masse befindet. Die Torfdecke ist hinreichend tragfähig, sodass man selbst mit einem nicht zu schweren Wagen darüber fahren kann, ohne einzusinken, doch ist die darunter befindliche schwammige Masse so elastisch, dass jede Belastung eine

weithin sich fortpflanzende Wellenbewegung der Decke verursacht und das Gehen darüber etwa dem auf dem Deck eines Schiffes vergleichbar ist. Durch Bohrversuche ist festgestellt worden, dass der gesammte See in einer durchschnittlichen Mächtigkeit von etwa 7 m von dieser bräunlichen Masse erfüllt ist, der man Mangels einer besseren Bezeichnung den Namen »Seeschlick« gegeben hat. Schon der Augenschein lässt erkennen, dass sie stark wasserhaltig ist, ihre materiellen Bestandtheile sind aber von zartester Beschaffenheit, da die Masse, zwischen den Fingern zerrieben, kaum fühlbar ist. An die Luft gebracht, giebt sie das Wasser nur sehr langsam ab, trocknet aber schliesslich zu einer hornartigen Masse zusammen, die nur schwierig zu zerkleinern ist. Sie dient gegenwärtig zu Düngezwecken und sollte ihres starken Stickstoffgehaltes wegen — verschiedene Beobachter haben davon in der Trockensubstanz über 3 pCt. nachgewiesen — in grossem Maassstabe auf Ammoniak verarbeitet werden. Die Masse enthält etwa 88—90 pCt. Wasser mit Spuren von Ammoniak und zeichnet sich durch ihre Haltbarkeit aus, da sie selbst in einem nur lose verschlossenen Glase aufbewahrt, viele Wochen hindurch unverändert bleibt. Unter das Mikroskop gebracht, erweist sie sich vorwiegend aus Bacillariaceen-Formen bestehend, wie sie die beistehende Tafel (S. 2943) wiedergiebt, darunter Navicularia-, Melosira-, Pleurosigma-Nostoc-Arten u. a. m. Neben diesen noch gut erhaltenen Formen findet man viele Bruchstücke, worunter auch Desmidiaceen und Theile höher organisirter Pflanzen sind, der überwiegende Theil der Masse besteht indess aus jenen Bacillariaceenarten. Beim Aufstreichen auf eine verglühte Thonplatte wird das Wasser sehr schnell abgesaugt und es hinterbleibt ein dunkelgraues, krümeliges Pulver, das, im Platintiegel erhitzt, sich schnell schwärzt und unter Ausstossung übelriechender Dämpfe erhebliche Mengen organischer Substanz verbrennen lässt. Schliesslich hinterbleibt der etwa 50 pCt. betragende anorganische Bestandtheil, der analysirt wie folgt zusammengesetzt gefunden wurde:

Kieselsäure	76.3 pCt.
Thonerde	8.0 »
Eisenoxyd	2.8 »
Calciumoxyd	7.6 »
Magnesia	2.2 »
Alkalien	2.2 »
Verlust und Kohlensäure	0.9 »

Man hat es offenbar im See von Ludwigshof mit einem grossen Leichenfeld von Bacillariaceen zu thun, die, viele Jahrhunderte hindurch auf einander wachsend, den See schliesslich ganz ausgefüllt haben, der dann, nachdem er abgelassen, von Torfgewächsen überwuchert worden ist.

Maassstab 1 : 800



Wird die durch Absaugen auf der Thonplatte erhaltene trockne Masse mit Benzol wiederholt ausgekocht, so giebt sie, wenn auch schwer, an dieses die in ihr enthaltene fettige Substanz ab. Beim Verdampfen des Benzols hinterbleibt eine gelbe bis dunkelbraune, paraffinartige Substanz, die von rauchender Salpetersäure in der Kälte kaum angegriffen wird. Beim Erwärmen damit schmilzt sie zu einer wachsartigen Masse zusammen, die, aus Alkohol, in welchem sie sich nur sehr schwer löst, umkrystallisirt, ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver giebt, das bei etwa 75° schmilzt. In dem Alkohol gelöst, bleibt dann eine Paraffinschmiere, die beim Verdampfen desselben erhalten wird und offenbar mit dem Paraffinöl gewisser Erdöle nahe verwandt ist. Wiederholtes Reinigen des erhaltenen Pulvers erhöht den Schmelzpunkt auf 79°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte das von Beilstein und Wiegand[1]) aus dem Erdwachs von Tscheleken erhaltene Leken, und es lag daher nahe, in dem Schlickauszug einen Verwandten des Erdwachses zu vermuthen. Zur Erzielung reichlicherer Ausbeuten haben wir den Seeschlick zuvor längere Zeit mit 5-procentiger Salzsäure gekocht, wodurch nahezu die Hälfte der Trockensubstanz unter reichlicher Bildung Fehling'sche Lösung reducirender Stoffe (Kohlehydrate) und organischer Säuren, deren Untersuchung noch aussteht, in Lösung ging. Der ungelöst bleibende Theil wurde nach dem Trocknen im Soxhlet-Apparat mit Toluol ausgezogen.

In drei Versuchen gaben je 300 g der Substanz

10.7 g 10.9 g 10.8 g Diatomeenwachs.

im Durchschnitt also 3.6 pCt.

Das Wachs ist äusserlich kaum von Erdwachs zu unterscheiden. Es ist schwarzbraun, fettglänzend, von asphaltartigem Bruch, schmilzt bei 50—70° und enthält, ungleich dem Wachs aus den Mooren, keine sichtbaren Mengen Schwefel, doch lassen sich durch die Salpeterschmelze 0.97 pCt. davon nachweisen.

Auch an Asche enthält das Wachs noch 2.42 pCt.

Bei der Verbrennung erhielt man Zahlen, welche auf ziemlich hohen Sauerstoff hinweisen, der in Form der Säure eines Esters in dem Wachs enthalten sein dürfte.

Kohlenstoff	73.5 pCt.;	73.5 pCt.
Wasserstoff	11.5 »	10.9 »

Gegen kalte rauchende Salpetersäure ist das Diatomeenwachs wie das Erdwachs nahezu unempfindlich. In der Wärme wird es indessen stark angegriffen, sodass in einem Falle 38 pCt. vom Wachs in Lösung gingen, vom Erdwachs dagegen nur 8 pCt. Die ungelöst ver-

[1]) Diese Berichte 16, 1547.

bleibende, paraffinartige Masse ist die, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den lekenartigen, bei 79° schmelzenden Körper giebt.

Beim Erwärmen auf 150° und darüber entwichen von 20 pCt. Wachs aus Franzensbader Moor 1 L Gas, das etwa 10 pCt. Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure und Kohlenoxyd enthielt, und es destillirten sodann bei weiterem Erhitzen auf 300° und darüber 11.1 g öliges Destillat neben 0.6 g Wasser über. Aus dem Destillat konnten 1.8 g krystallinische Substanz ausgezogen werden, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol unscharf zwischen 51° und 60° schmolz und bei der Verbrennung

Kohlenstoff 83.90, 83.40 pCt., Wasserstoff 14.00, 14.61 pCt.

gab, ein Beweis, dass sie noch nicht ganz frei von Sauerstoff war, was sich auch durch die noch bemerkbare Reaction mit Schwefelsäure kund that.

Erhitzt man Erdwachs in gleicher Weise, so bemerkt man doch gewisse Unterschiede.

Durch die Güte des Hrn. Compes in Düsseldorf waren wir in der Lage, sehr verschiedene, aus dessen Wachsgruben in Ostgalizien stammende, rohe und ausgeschmolzene Ozokerite zu untersuchen, wobei sich indessen ergab, dass wesentliche Unterschiede in dem Verhalten der verschieden schmelzenden Wachssorten nicht wahrzunehmen waren. So lieferten z. B. alle, einerlei ob hoch, ob niedrig schmelzende Sorten das Beilstein'sche Leken vom Schmp. 79°, welches nach der Schwefelsäure-Methode von E. von Boyen[1]) in bis zu 80 pCt. steigender Ausbeute erhalten werden konnte. Wiederholtes Umkrystallisiren erhöhte übrigens den Schmelzpunkt nicht, sodass das Leken ganz einheitlich zu sein scheint. Nur aus dem sogenannten Marmorwachs konnte ein bei 98° schmelzender Körper ausgezogen werden, der auch von Anderen schon erhalten worden ist. Derselbe enthielt, im Gegensatz zu den meisten Erdwachssorten, noch mehr oder weniger harzige, verseifbare, also sauerstoffhaltige Substanzen, welche durch die Behandlung mit Schwefelsäure zerstört werden.

Der Schwefelgehalt des ausgeschmolzenen Erdwachses betrug 0.148 pCt.

Bei der Destillation gaben 100 g dieses Wachses 78 pCt. Destillat, neben 600 ccm Gas und 21 g Rückstand, der sich fast ganz in Benzol löste und also nur wenig Kohle enthielt.

Wasser wurde nicht abgeschieden. Das Gas war nahezu frei von Kohlensäure und Kohlenoxyd, dagegen enthielt es kleine Mengen Schwefelwasserstoff. Man erkennt hieraus, dass das untersuchte Erdwachs grössere Mengen Sauerstoff nicht enthalten hat.

[1]) Z. f. angew. Chemie 1898, 383.

Der Unterschied in dem Verhalten des Erd- und Diatomeen-Wachses tritt besonders hervor in dem beiderseitigen Verhalten gegen alkoholisches Kali und bei der Druckdestillation.

Vom Erdwachs werden nur ganz geringe Mengen verseift, das Diatomeenwachs löst sich bis auf 10 pCt. auf, welche in Form eines spröden Harzes, dessen Natur noch der Aufklärung bedarf, aus der Kalilösung mit Aether ausgezogen werden können.

Zu der Druckdestillation bedienten wir uns des schon von Thorpe und Young[1]) bei ihren Paraffinspaltungen benutzten, im stumpfen Winkel gebogenen Rohrs aus schwer schmelzbarem Glase, das später auch von Engler bei der Druckdestillation von Fischthran verwendet wurde.

Wird das Diatomeenwachs wiederholt darin überdestillirt, so spaltet es sich ganz in gastörmige und flüssige, von festem Paraffin fast freie Kohlenwasserstoffe, die, abgesehen von ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen, durchaus den Charakter der Erdölkohlenwasserstoffe zeigen, nur dass das Gas noch, ausser den Carbüren, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff enthält, von welchen Gasen in dem Erdöl-Gase, in der Regel nur Spuren vorkommen. Auch beobachtet man in dem flüssigen Destillat stets kleine Wassertropfen.

Leider haben wir durch das häufige Springen der Rohre einen beträchtlichen Theil des verfügbaren Materials eingebüsst, sodass die Mengen Druckdestillat nur genügten, um qualitativ die Identität mit den nachstehend beschriebenen, in grösserer Menge erhaltenen Druckdestillaten festzulegen. Diese Uebereinstimmung erstreckte sich auf das specifische Gewicht und den Siedepunkt des Rohdestillats sowie auf dessen Gehalt an Brom entfärbenden Körpern. Von der von 130—290° siedenden mittleren Fraction, welche die eigentlichen Petroleumkohlenwasserstoffe vorstellt, wurden 3.6 pCt. Brom entfärbt.

Erdwachs liefert, in dem geschlossenen Rohr erhitzt, gleichfalls solche Destillate, nur spaltet sich kein Wasser ab und das Gas ist bis auf kleine Mengen Schwefelwasserstoff frei von den oben genannten Antheilen. Um das Verhalten desselben bei der Druckdestillation noch genauer zu studiren, haben wir schliesslich grössere Mengen davon in einem Metallapparat unter einem Druck von 20—25 Atmosphären abdestillirt und obwohl bei der erforderlichen hohen Temperatur kleine Undichtheiten nicht zu vermeiden waren, befriedigend unter einander stimmende Zahlen erhalten.

---

[1]) Ann. d. Chem. 165, 1.

So gaben 500 g eines Gemisches verschiedener Erdwachssorten:

332 g leicht flüssiges Destillat,
28 g schwerer » » ,
67 g Rückstand,
22 L Gas.

Der Rückstand enthielt 31 g in Benzol unlösliche Kohle und 56 g festes Paraffin. Das gesammte Destillat enthielt so viel ungesättigte Bestandtheile, dass 100 g davon 40 g Brom entfärbten. Bei der Fractionirung des 332 g betragenden Destillats erhielt man:

I. bis	70° siedende	Antheile	17 g vom spec. Gew.	0.630,
II. »	130° »		56 g »	0.712,
III. »	290° »		213 g »	0.720,
Rückstand			40 g »	0.820.

Letzterer schied beim Erkalten noch festes Paraffin aus.

Fraction III entfärbte genau wie das entsprechende Destillat aus dem Diatomeenwachs nur 3.6 pCt. Brom und gab nach dem völligen Auswaschen mit concentrirter und rauchender Schwefelsäure ein von Carbüren freies Kohlenwasserstoffgemisch, das mit dem in gleicher Weise aus Erdöl von Tegernsee erhaltenen Gemisch die gleichen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung zeigte.

Zur Sicherstellung dieser Thatsache ist der Versuch mit verschieden schmelzenden Erdwachssorten viermal wiederholt worden, und da man weder in den Siedepunkten der Rohdestillate, noch in deren Gehalt an Brom entfärbenden Bestandtheilen bemerkbare Unterschiede wahrnahm, so sind die Rohdestillate für die weitere Untersuchung vereinigt worden. In Folge noch etwas zunehmender Undichtheit der Apparate sind im Durchschnitt aus 500 g Erdwachs indessen nur erhalten worden:

Destillat . . . . . 300 g,
Rückstand mit 18 pCt. Kohle 75 g,
Gas 30 L (à 0.7 g) . . . . 27 g,
Verlust . . . . . 98 g.

Wasserbildung wurde niemals beobachtet.

Das Destillat hatte wie das erst erhaltene 0.760 spec. Gew. und liess sich in annähernd die gleichen Fractionen trennen. Die 55.6 pCt. betragende Petroleumfraction von 130—290° Sdp. hatte ein specifisches Gewicht von 0.790 und zeigte nach dem völligen Auswaschen der Carbüre mittels concentrirter und rauchender Schwefelsäure, wobei in dem einen Fall 13, in einem anderen 17 pCt. Verlust entstanden, die gleichen Eigenschaften wie die im ersten Versuch erhaltene Fraction. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol durch Gefrierpunkts-

erniedrigung ergab 145.2 und 148.9, im Mittel 147.0, die Verbrennung des Petroleums

	aus Erdwachs	aus Tegernsee-Erdöl
Kohlenstoff	84.70 pCt.	84.54, 84.44 pCt.
Wasserstoff	15.35 »	15.10, 15.08 »

Da im Tegernsee-Oel geringe Mengen Schwefel enthalten sind, so entsprechen diese Zahlen einem mittleren Kohlenwasserstoffgemisch, das, nach der Formel $C_{11}H_{24}$ zusammengesetzt, ein Molekulargewicht von 156 haben und bei der Analyse 84.69 pCt. Kohlenstoff und 15.31 pCt. Wasserstoff ergeben würde.

Das mit leuchtender Flamme brennbare Gas enthielt, neben minimalen Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd, 25.5 pCt. von rauchender Schwefelsäure absorbirbarer Carbüre (Olefine), der Rest bestand aus Methan.

Der Umstand, dass das Diatomeenwachs bei der Druckdestillation zum Unterschiede vom Erdwachs immer etwas Kohlensäure und Wasser abspaltet, war Veranlassung, auch noch ein Paar Pflanzenwachse einer ähnlichen Behandlung zu unterziehen:

300 g Carnaubawachs lieferten bei der Druckdestillation

Destillat . 172 g,
Rückstand 29 g,
Gas. . . 21 L.

Aus dem Destillat liessen sich wiederum 57 pCt. einer Fraction von 130—290° siedend und von 0.790 spec. Gew. erhalten, die mit Schwefelsäure, in gleicher Weise wie oben beschrieben gewaschen, ein Petroleum von nahezu derselben Zusammensetzung wie das aus Erdwachs und Erdöl erhaltene gab.

	Petroleum aus Carnaubawachs
Kohlenstoff . . .	84.90 pCt.
Wasserstoff . . .	15.10 »

Das Molekulargewicht fand man, dem etwas höheren Kohlenstoffgehalt entsprechend, im Mittel zu 169.

Das Gas enthielt aber neben Methan

2.5 pCt. Kohlensäure,
4.0 » Kohlenoxyd,
20.5 » Olefine.

Aus 300 g Japanwachs wurden nur 139 g Destillat erhalten und 29 L Gas. Beide verhielten sich ganz wie Destillat und Gas aus dem Carnaubawachs. Die bei 130–290° abgenommene Mittelfraction lieferte nach dem Waschen ein Petroleum von gleicher Zusammensetzung wie das aus Carnaubawachs:

Kohlenstoff . . .	84.99 pCt.
Wasserstoff . . .	15.10 »

Molekulargewicht im Mittel 166.

Die vergleichende Untersuchung des Wachses aus den Mooren und dem Seeschlick hat leider in Folge der über die Abgabe desselben aus geschäftlichen Rücksichten zeitweilig verhängten Sperre nicht diejenige Abrundung erfahren können, welche im Interesse der Sache wünschenswerth gewesen wäre. Namentlich wäre es von Werth gewesen, die engen Beziehungen des Diatomeenwachses zum Erdwachs noch näher darzulegen, welche sich aus den übereinstimmenden äusseren Eigenschaften, dem Verhalten bei der Destillation unter Druck, dem beiderseitigen Schwefelgehalt und selbst noch dem Gehalt an verseifbaren Substanzen in gewissen rohen Erdwachssorten ergeben. Auch müsste versucht werden, den Uebergang des einen in das andere experimentell zu bewirken. Als ein diesen Uebergang vermittelndes Agens würde das kohlensaure Ammonium in Betracht zu ziehen sein, das ja zweifellos als Spaltungsproduct des eiweisshaltigen Inhalts der Diatomeenzellen auftreten wird. Es hat sich aber gezeigt, dass, während Japanwachs von wässrigem kohlensaurem Ammonium leicht verseift wird, dies mit dem Diatomeenwachs sowohl wie mit dem Carnaubawachs nicht ohne Weiteres gelingt und vermuthlich eine weit längere Zeit dafür nöthig sein wird. Aus dem gesammten Verhalten wird man einstweilen abzuleiten haben, dass das Diatomeenwachs eine mehr esterartige Verbindung ist, welche den Pflanzenwachsen nahe steht, deren organische Säuren aber, ähnlich der Abiëtinsäure, ausser Kohlenoxyd und Kohlensäure noch Wasser abzuspalten vermögen. Wir hoffen, die der Beschaffung von Seeschlick derzeit sich entgegenstellenden Schwierigkeiten noch zu überwinden und beabsichtigen dann, auch das Diatomeenwachs in dem Metallapparat durch Druckdestillation in Petroleum überzuführen, um die so gewonnenen grösseren Mengen Petroleum dem Vergleich noch eingehender zu unterziehen, wenn auch nicht zu bezweifeln ist, dass sich alle die im Druckrohr beobachteten Erscheinungen wiederholen werden. Was die Untersuchung jetzt schon sicher festgelegt hat, ist der leichte Uebergang des Diatomeenwachses und aller damit verwandten Arten von Pflanzenwachs und Erdwachs in Petroleumkohlenwasserstoffe, und das damit verbundene Auftreten von methanreichen Gasen, wie sie sich an den Petroleumfundstätten in oft so überwältigenden Mengen zeigen und wie bekannt als Naturgas in grösstem Maassstabe zu industriellen Zwecken verwerthet werden.

Der von uns vorausgesetzte Zusammenhang des Diatomeenwachses mit dem Erdwachs und Erdöl drückt sich übrigens auch noch in der Verwandtschaft des diese Fossilien nach aussen hin abschliessenden Deckgebirges aus, dessen Zusammensetzung der der Kieselpanzer, wie sich gezeigt hat, nahe steht.

So wurde die Zusammensetzung der das Erdwachs in einer Grube Ostgaliziens begleitenden Mineralsubstanz wie folgt gefunden:

	I. bei 64 m	II. bei 150 m Tiefe:
Kieselsäure . .	49.0 pCt.	62.1 pCt.
Thonerde . . .	21.0 »	20.9 »
Kalk	8.1 »	6.8 »
Kohlensäure . .	9.3 »	6.5 »

Oder in der geglühten kohlensäurefreien Substanz:

	I. bei 64 m	II. bei 150 m Tiefe:
Kieselsäure . .	54.0 pCt.	66.5 pCt.
Thonerde . . .	23.2 »	22.4 »
Kalk	8.7 »	6.7 »

Die Asche des Seeschlicks in kohlensäurefreiem Zustande ergab folgende Zahlen:

Kieselsäure	76.3 pCt.
Thonerde	8.0 »
Kalk	7.6 »

Die neuerdings wieder aufgenommenen Bohrarbeiten am Tegernsee haben uns auch in den Stand gesetzt, den einem fündig gewordenen Bohrloch in verschiedenen Tiefen entnommenen Bohrschlamm zu untersuchen und haben wir mit ihm die folgenden Zahlen erhalten:

	I. 95/96 m	II. 158/9 m	III. 190/1 m	IV. 240/3 m
Kieselsäure	31.30 pCt.	32.6 pCt.	25.5 pCt.	14.7 pCt.
Thonerde	15.90 »	16.8 »	12.2 »	6.1 »
Kalk	24.14 »	22.2 »	31.6 »	29.7 »
Magnesia	1.44 »			
Alkalien	4.08 »			
Kohlensäure	19.75 »	21.7 »	27.7 »	28.5 »

Bei II — IV wurden nur die Stoffe, auf welche es hier ankommt, nämlich Kalk, Kieselsäure und Thonerde, bestimmt, auf verglühte, also kohlensäurefreie Substanz umgerechnet, ergiebt sich:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure . .	39.3	41.0	36.1	22.9 pCt.
Thonerde . . .	20.1	22.7	16.7	9.9 »
Kalk	30.7	28.4	44.3	46.1 »

Die anorganischen Bestandtheile des Seeschlicks sind also noch in den tiefsten Schichten des durchsunkenen Deckgebirges nachzuweisen, wenn auch, wie wir annehmen durch den Hinzutritt des Gebirgsschlamms, in einem anderen Verhältniss, wie sie in jenem enthalten sind.

Leider ist es einstweilen nicht gelungen, in dem Gebirgsschlamm oder in der Gangart noch unverletzte Kieselpanzer aufzufinden, wodurch ja die angenommene Verwandtschaft des Wachses mit dem Erdöl am kräftigsten gestützt werden würde. Es war dies aber auch kaum zu erwarten, da die äusserst feinen Gebilde dem Gebirgsdruck und wohl mehr noch der, ungeheure Zeiträume hindurch thätig gewesenen

Wirkung des Wassers und des kohlensauren Ammoniums auf die Dauer nicht haben widerstehen können. Wir beobachteten wenigstens, dass mit einer Lösung des gedachten Reagens längere Zeit behandelter Seeschlick, namentlich an dem feinen Netzwerk der Melosiraarten, eine gewisse Corrosion erkennen lässt.

Bei der von uns vertretenen Annahme, dass der überwiegende Theil des Erdöls seinen Ursprung dem Diatomeenwachs und in zweiter Linie dem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung daraus entstandenen Erdwachs verdankt, bleibt immer noch eine Schwierigkeit, auf die hier eingegangen werden muss.

Man kann die natürlich vorkommenden Erdöle ihrem chemischen Charakter nach in drei grosse Gruppen theilen, denen sich dann noch viele kleinere unterordnen lassen, nämlich in mehr oder weniger paraffinreiche Erdöle mit geringem Gehalt an hochsiedenden, viscösen Stoffen, in paraffinarme Erdöle mit hohem Gehalt an solchen und endlich in Erdöle mit hohem Asphaltgehalt.

Geringer oder ganz fehlender Druck bezw. niedrige Temperatur bedingt das Entstehen der erstgenannten Erdöle, die wohl am verbreitetsten sind und in grösster Menge vorkommen, so z. B. die meisten Erdöle von Pensylvanien, Galizien und das von Tegernsee. Starker Druck, verbunden vielleicht mit Ueberhitzung, liefert das zweitgenannte Erdöl, wie es in Baku, im Staate Ohio und in Oelheim gefunden wird, wobei die gleichzeitige Wirkung des stets vorhandenen Schwefels das Erdöl auch noch mit flüchtigen Schwefelverbindungen beladen kann, welche den Geruch der daraus erhältlichen Destillate dann recht unangenehm beeinflussen. Verstärkte Wirkung des Schwefels verbunden mit der des Luftsauerstoffs bedingt endlich die Bildung der stark asphalthaltigen Erdöle der dritten Gruppe, wie sie durch manche Erdöle Rumäniens und die vom Oberelsass repräsentirt sind. Nun sind in den Fractionen aller Erdöle, einerlei welcher Gruppe sie angehören, vorausgesetzt, dass bei der Destillation derselben jede Ueberhitzung vermieden ist, was nur sehr verminderter Druck erreicht, Brom entfärbende Antheile in der Regel nur in ganz verschwindender Menge enthalten, dagegen finden sich in den hochsiedenden Fractionen die erwähnten, mehr viscösen Stoffe. Da nun bei der Druckdestillation immer beträchtliche Mengen Brom entfärbender Substanzen auftreten, diese aber in dem Erdöl fast ganz fehlen, so müssen sie vermöge ihrer eigenartigen Beschaffenheit in die viscösen Stoffe übergegangen sein. Dies ist nun auch die fast allgemein getheilte Meinung, die auch schon von Prof. Engler und Anderen ausgesprochen worden ist. Man nimmt an, dass die ungesättigten Bestandtheile der Druckdestillate durch Selbstpolymerisirung oder durch Zusammentritt mit anderen kohlenstoffreicheren Substanzen in diese hochsiedenden viscösen Stoffe, welche man in den Erdölen antrifft, übergegangen sind. Man kennt eine

ganze Anzahl von zur Selbstpolymerisirung neigenden Stoffen, wir brauchen nur an das Acetylen, das Isopren, das Cyclopentadiën, das Styrol und Inden zu erinnern, welche fast sämmtlich unter den Druckdestillaten nachzuweisen sein dürften. Man kennt die Eigenschaft der Olefine und der noch wasserstoffärmeren Verbindungen, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu hoch siedenden Stoffen zusammenzutreten, die zum Theil gerade durch grosse Viscosität ausgezeichnet sind. Wir selbst haben solche aus dem Allylen bezw. dem Allylalkohol erhältlichen Körper beschrieben, so das Dimethyldicumylmethan, das in seiner Viscosität die besten Schmieröle weit überragt[1]). Es ist insbesondere auch nachgewiesen, erst kürzlich von Engler[2]), dem z. Z. wohl hervorragendsten Kenner aller sich auf das Erdöl beziehenden Fragen, dass die rohen Druckdestillate in Folge der darin enthaltenen ungesättigten Bestandtheile nach längerem Stehen freiwillig verharzen, also specifisch schwerer werden und alsdann höher siedende, nicht mehr Brom entfärbende Substanzen enthalten. Es ist also höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass in den langen Zeiträumen, welche bei diesen Vorgängen in der Natur gewirkt haben müssen, diese im Anfang mit entstandenen ungesättigten Körper in hochmolekulare, Brom nicht mehr addirende Stoffe übergegangen sind, wie wir sie in den Erdölen antreffen.

Immerhin fehlt der exacte Beweis, der aber nur schwer zu führen sein dürfte, wenn es nicht gelingt, einzelne Individuen dieser Stoffe abzuscheiden. Dass das keine leichte Aufgabe ist, haben wir schon in der eben citirten Arbeit betont; es liegt dies wesentlich daran, dass jene hochsiedenden Fractionen des Erdöls mehr oder weniger Paraffinöle enthalten mit dem gleichen Siedepunkt, aber von weit geringerem Kohlenstoffgehalt. Auch die synthetische Darstellung solcher Stoffe aus anderen Componenten der Druckdestillate, wie z. B. aus dem Cyclopentadiën, ist trotz wiederholter Anläufe dazu nicht gelungen, was wohl der grossen Labilität dieser Körper zugeschrieben werden muss. Bekanntlich führten wir die Reaction auch nicht mit Allylen, sondern mit Allylalkohol durch.

Es giebt nun aber noch einen dritten Weg, hinter das Geheimniss der chemischen Constitution dieser Körper zu kommen, und das ist der Weg der Druckdestillation, von der zu erwarten steht, dass sie wenigstens die stabileren Componenten derselben, also die aromatischen Stoffe, kennen lehren wird. Es ist uns gelungen, aus dem gewöhnlichen Harz ein sauerstofffreies Oel zu erhalten, dessen Zusammensetzung die der Abiëtinsäure abzüglich 2 Mol.

[1]) Diese Berichte 14, 2786.
[2]) Diese Berichte 30, 2363.

Kohlensäure und 1 Mol. Wasser ist, also der Formel $C_{19}H_{62}$ entspricht.

Gef. Kohlenstoff 88.93, Ber. 89.07,
Wasserstoff 10.77, 10.96.

Auch dieses Oel zeichnet sich durch hohe Viscosität, selbst noch in der Wärme, aus. Wir beabsichtigen, dieses Oel zu spalten, und hoffen dann, aus den Bruchstücken desselben einen Rückschluss auf seine Constitution machen zu können.

Was die von G. Kraemer schon in der chemischen Section der Münchener Naturforscherversammlung zunächst nur in seinem Namen vertretene Ansicht von dem Zusammenhang des Diatomeenwachses mit dem Erdöl unseres Erachtens ganz besonders stützt, ist die damit gegebene Möglichkeit, das Auftreten der ungeheuren Mengen von Erdöl, welche an so vielen Stellen unseres Erdballs beobachtet sind, gemeinverständlich zu erklären. Das lässt keine der bisher erörterten Theorien für die Erdölbildung und insbesondere auch nicht die, welche dabei von thierischem Fett ausgeht, in befriedigender Weise zu. Gewiss kann man aus dem thierischen Fett, wie auch aus allen Pflanzenfetten, Erdöl entstehen lassen; auf welche Weise dieses Fett sich aber in solchen Massen ansammeln konnte, wie sie nöthig waren, um nur die bis jetzt erschlossenen Erdölbassins am Alleghanygebirge, am Kaukasus oder auch nur an den Karpathen zu füllen, das hat noch Niemand einwurfsfrei zu sagen gewusst. Anders, wenn das Diatomeenwachs als Material für das Erdöl gedient hat. Die ungeheure Verbreitung dieser mikroskopischen Lebewesen, ihre erstaunlich schnelle Fortpflanzung lässt auch die kühnste Annahme nicht zu kühn erscheinen. Der See von Ludwigshof giebt einen Anhalt dafür. Dieser nur 900 H. grosse See enthält bei 7 m Mächtigkeit 63 Millionen Tonnen Seeschlick mit 6.3 Millionen Tonnen Trockensubstanz, welche nach der durchschnittlich erhaltenen Ausbeute von 3.6 pCt. rund 2 Millionen dz. Wachs liefern würden. Nichts hindert nun anzunehmen, dass in den Zeiten des Tertiär und den noch älteren geologischen Epochen unter weit günstigeren Vegetationsbedingungen Seen von der Ausdehnung eines Bodensees oder gar eines Kaspisees mit Diatomeenschlamm angefüllt wurden, deren Wachsgehalt dann unter gewissen Verhältnissen zur Erdölbildung hat dienen können. Mit den daraus zu berechnenden Mengen lassen sich selbst die ergiebigsten Fundstätten der Gegenwart noch weit in den Schatten stellen.

Wie gezwungen ist dagegen die Annahme der Erdölbildung aus dem Fett der Thierleiber! Nach dieser soll etwa durch den Einbruch von Seewasser in ein bis dahin durch Barren abgeschlossenes Seebecken, oder durch andere Umstände zeitweilig die gesammte Fauna desselben zum Absterben gebracht sein und deren Fett dann durch Ueber-

lagerung von Schlamm als Material für das Erdöl gedient haben. Ein noch so grosser Fischreichthum in einem Becken wie selbst dem des Kaspisees würde solche Mengen, wie sie den Fundstätten an dessen Gestaden entströmen, wo oft ein einziges Bohrloch Millionen von Kilo an einem Tage liefert, niemals hergeben können. Gewiss ist aus dem Fett von abgestorbenen Seethierleibern des Oefteren Erdöl entstanden. Unter besonderen Umständen mögen sogar auch kleine Lager davon gebildet sein, obwohl man diesen Vorgang wohl besser mit der Entstehung der Oelschieferlager in Beziehung bringen darf. Die grossen Erdölbassins, wie sie nach und nach in allen Erdtheilen aufgefunden werden, danken wir nach unserer Ueberzeugung vorzugsweise dem Druckdestillat des Diatomeenwachses.

Wie das hat geschehen und wie die Eigenthümlichkeiten und Verschiedenheiten des Erdölvorkommens erklärt werden können, ist in München darzulegen versucht worden. Wir wollen davon hier wiederholen, was zum Verständniss unserer Stellung zu der Frage beitragen kann.

Die Faltung der Erdkruste liess die Gebirge entstehen und dementsprechend auch die Einsenkungen der Erdoberfläche. Diese füllten sich mit den von den Gebirgen herabströmenden Wässern an und gaben in den so entstandenen Seen von jedmöglicher Ausdehnung die Bedingungen zur Entwickelung dieser mikroskopischen Gebilde. Die Seen wurden von diesen torfartig wuchernden Massen angefüllt. Es entstanden die Seeschlicklager von je nach der Tiefe der Seen mehr oder weniger grosser Mächtigkeit. Der Detritus der Gebirge bildete, soweit er nicht zum Bau der Kieselpanzer diente, mit seinem schwereren Bestandtheile, dem Sande, den porösen Boden, während die leichteren Sinkstoffe, Thon und Kalkschlamm, zusammen mit den anorganischen Resten der Diatomeenleiber, die Decke bildeten, welche das Lager nach aussen hin abschloss. Der Druck der Massen auf einander, verbunden mit den säcularen Hebungen und Senkungen, beseitigten zuerst das Wasser in dem Seeschlick und später auch die den Zellsaft bildende, stickstoffhaltige, organische Substanz, während das Oel darin, zu Erdwachs umgebildet, zurückblieb. Auf die lösende Wirkung der bei der Zersetzung des Pflanzeneiweiss entstehenden Kohlensäure und des Ammoniaks wird wohl das Vorkommen der ausserordentlich harten Calcitadern zurückzuführen sein, die man in dem Deckgebirge der erdölführenden Schichten stets antrifft. Nach dem Austreiben des Wassers verstärkte sich der Druck immer mehr durch Ueberlagern des von den benachbarten Bergen noch weiter zugeführten Gesteinsschlamms, bis die zur Umbildung des Erdwachses in Erdöl nöthige Grösse erreicht war.

Damit erklären sich eine ganze Reihe von Thatsachen, die dem erfahrenen Erdöltechniker geläufig sind. So zunächst die, dass die

Erdölfundstätten immer in einem gewissen Zusammenhang mit der Gebirgsbildung stehen.

Die meist senkrecht zu der Hauptgebirgskette sich erstreckenden Seen sind es, in welchen sich das grosse Schauspiel der Entwickelung dieser ungeheuren Bacillariaceenmassen abgespielt hat, welche, nachdem sie die Seen ausgefüllt, in der beschriebenen Weise umgebildet worden sind. Der sandige Seeboden bildete den Schwamm, welcher das entstandene Erdöl aufsaugte, während als deckende und vor weiteren Eingriffen schützende Schicht die vorzugsweise aus Kieselsäure, Thonerde und Kalk bestehenden, durch den Druck, oder noch wahrscheinlicher, durch die zersetzende Wirkung des kohlensauren Ammoniums zerstörten Zellenwände der Organismen gemischt mit dem zugeführten Gesteinsschlamm verblieben. Daher auch die bekannte Erfahrung der Bohrtechniker, dass ein nachhaltig ergiebiges Bohrloch fast immer nur erhalten wird, nachdem die Deckschicht durchdrungen und der Oelsand erreicht ist. Allerdings findet man oft auch in gewissen Tiefen der Deckschicht und zwar in den durch den ständig darauf lastenden seitlichen Druck gebildeten Hohlräumen, gewisse Mengen Erdöl, das ja an manchen Orten sogar zu Tage tritt. In der Regel ist ein solches Vorkommen aber nicht nachhaltig und bald erschöpft. Der Seeboden, oder in der Sprache der Petroltechniker der Oelsand, ist, wenn angebohrt, das eigentliche Magazin, welches, unter dem Druck der bei der Spaltung des Erdwachses gebildeten Gase stehend, die oft ganz unglaublichen Mengen Erdöl in die Höhe schleudert. Dieser Seeboden kann flach oder tief liegen, er kann horizontal oder durch später eingetretene Verwerfungen geneigt oder gar auf den Kopf gestellt sein, ja es können mehrere solcher Seeboden über einander liegen, indem an derselben Stelle der Erdoberfläche die Hebung und Senkung sich wiederholt hat. Danach werden sich Tiefe und Mächtigkeit der Erdöllager richten. So fand man beim Beginn der Bohrthätigkeit in Pensylvanien, in Baku und an a. O. das Oel in beträchtlicher Menge schon in verhältnissmässig flachen Schichten, in 50—100 m Tiefe, während man in Ost- und West-Galizien zu den grossen Schätzen erst gelangte, nachdem man sich entschlossen hatte, 500 und mehr Meter in die Tiefe zu dringen. Auch in Rumänien, mit seinen zur Zeit so überaus ergiebigen Oelquellen, genügen einstweilen noch Flachbohrungen, um die Schätze zu heben. Andererseits sind in Pensylvanien z. B. selbst in Tiefen von 600 m die ölführenden Schichten erschöpft, man hat alsdann aber tiefer gebohrt und von Neuem Oelhorizonte erreicht, die nicht selten ergiebiger waren, als die in geringerer Tiefe angetroffenen. Damit wurde erwiesen, dass ähnlich wie die Steinkohlenflötze über einander gelagert sind, auch die Oelflötze über einander liegen können. Schon dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass die Bildung

aller Fossilien einschl. der des Erdöls auf verwandten Vorgängen beruht. In der That liegt die Schlussfolgerung nahe, dass wir hauptsächlich der Thätigkeit der Diatomeen die Bildung unserer Fossilien zu danken haben. Der Seeschlick in Ludwigshof zeigt, dass offenbar nur die eigenthümliche Structur der Zelle und die darin enthaltenen Oeltröpfchen die todten Leiber dieser Lebewesen vor zu schneller Zerstörung schützen, sodass sie torfartig, Jahrtausende hindurch, auf einander weiter wachsen können, ohne dass selbst das Pflanzeneiweiss darin zerstört wird, geschweige denn das darin enthaltene Wachs. Eine ähnliche Wirkung dürften die Diatomeen bei der Torfbildung noch heute ausüben. Auch ihr Wachsgehalt bindet gewisse Mengen Wasser, und dieses schützt dann die Cellulose der Torfgewächse vor Zerstörung. Solchen Vorgängen verdanken wir die Bildung der Steinkohle, und vielleicht auch die vieler anderer Fossilien, wie dies übrigens von manchen Geologen auch schon vertreten wird; vergl. Credner's Geologie 8. Auflage. Die Hochmoore unserer Gebirge zeigen, wie es möglich ist, durch ungemessene Zeiträume hindurch immer neue Generationen von Gewächsen niederer und höherer Ordnung auf einanderzuthürmen, deren Cellulosegehalt vor Verwesung zu bewahren und die Cellulose langsam in Kohle umzuwandeln.

Kehren wir indessen nach dieser Abschweifung zu dem Erdöl zurück. Da, wo nach Entwässerung der Seeschlickschichten und dem Zerfall des Zellinhalts, der Druck nicht genügend gewesen ist, ist das Erdwachs als solches erhalten geblieben, nur durch den Druck und die Erdwärme zu Klumpen zusammengeballt. Wer jemals die so ergiebigen Fundstätten für Erdwachs in Boryslaw u. a. a. O. Ost-Galiziens besucht hat, dem ist es klar, dass das Material da, wo es gefunden, auch entstanden sein muss, und dass demnach auch von einer Entstehung desselben durch Verdampfen stark paraffinhaltigen Erdöls, wie man früher angenommen hat, nicht die Rede sein kann, zumal sich diese Annahme schon wegen der Thatsache verbietet, dass in den Marmorwachs solche Zwischenstufen vom Pflanzen- zum Erd-Wachs vorliegen. In den Wachsgruben stösst man aber auch regelmässig auf schon in der Umbildung zu Erdöl begriffenes Wachs, auf stark paraffinhaltige Oele, welche aus dem Gestein heraussickern, oder auf weicheres Erdwachs, das schon mehr oder weniger Paraffin und Oele enthält.

Die Erfahrung, dass oft in geringen Zwischenräumen Erdöle ganz verschiedener Natur bezüglich ihres Paraffingehalts gefunden werden, ist mit dieser Anschauung durchaus erklärt, wenn, wie das Experiment gezeigt hat, der mehr oder weniger hohe Druck dafür maassgebend ist. Selbstverständlich sind auch noch andere Vorgänge nicht ohne Einfluss auf die Natur des Erdöls geblieben. Vulkanische Ausbrüche in der Nachbarschaft der Erdwachslager können eine ge-

wisse Ueberhitzung verursacht haben, die dann einen Theil der flüchtigeren Spaltungsproducte verdampfen liess, ja auch wohl die primäre Lagerstätte derselben zerstörte, sodass das Oel überhaupt nur noch in Hohlräumen angetroffen wird. Ein solches Schicksal wird z. B. das Erdöl in den Hannover'schen Fundstätten von Oelheim u. a. a. O. erfahren haben, wo ja bedauerlicher Weise niemals längere Zeit hindurch ergiebige Brunnen erbohrt worden sind. Es beweisen dies auch die grossen Mengen mit dem Erdöl austretender Kochsalzlaugen, die an jenen Orten mit zu der bisherigen Unergiebigkeit der Bohrthätigkeit beigetragen haben. Ein starker Schwefelgehalt des Oels erklärt sich aus nachträglichen Einwirkungen des im Wachs enthaltenen Schwefels. Diese Einwirkung, verbunden mit der Verdampfung und Ueberhitzung kann aber auch eine starke Asphaltirung des Erdöls bewirkt haben, wie wir dies in dem Erdöl vom Elsass beobachten, ohne dass die Lagerstätte erhebliche Störungen erfuhr; oder es konnte, wenn dies geschehen war, das zerstreute, stark asphalthaltige Oel von benachbarten Kreidebänken aufgesaugt und dort ganz zu Asphalt umgebildet werden. Es würde hier zu weit führen, auf alle Möglichkeiten näher einzugehen; so viel ist gewiss, dass unter den vielen Erdölen, welche angetroffen werden, sich keines befindet, dessen Natur und Eigenthümlichkeit sich nicht durch irgend einen der gedachten Umbildungsprocesse des Wachses erklären liesse. Kurz, als Ursubstanz der meisten Erdöle, einerlei wo und wie sie vorkommen, darf das zu Erdwachs umgebildete Diatomeenwachs angenommen werden, ein Product der viele Jahrtausende alten Thätigkeit der Bacillariaceen. Die Bedingungen zur Erdölbildung sind auch zu allen Zeiten vom Silur aufwärts bis in die Neuzeit hinein auf unserem Erdball vorhanden gewesen, nur hat die Mächtigkeit des Wachsthums der producirenden Lebewesen nach und nach abgenommen. Dies ist der Grund, weshalb neben den riesigen Fundstätten Pensylvaniens im Devon, welche Jahrzehnte hindurch die ganze Welt mit Petroleum versorgten, auch im Tertiär so erstaunliche Mengen Erdöl erbohrt werden, dass sie sich würdig jenen an die Seite setzen.

Aus der umfangreichen Literatur über das Thema der Erdölbildung ist ersichtlich, dass mit dieser Ansicht nicht etwa ganz Neues ausgesprochen ist. A. F. Stahl z. B. hat in der Chemikerzeitung vom 22. Februar 1899 in einem sehr beachtungswerthen Artikel, auf den wir erst im Verlauf unserer Arbeiten mehr aufmerksam geworden sind, schon direct ausgesprochen, dass die Bildungstheorie aus thierischen Fetten durch die von ihm in den Kalmücken- und Kirgisen-Steppen angestellten Beobachtungen nicht gestützt werde. Er meint: Nicht Thiere oder Fett, sondern die Anhäufung organischer Materie, also das rege Leben der Pflanzenthiere (Diatomeen) in den

Seen und in den Niederungen der Steppen seien es, welchen wir das Erdöl zu danken haben. Er führt dann weiter aus, dass die verschiedenen, je nach der Mächtigkeit der Schichten abgestimmten Drucke, die Umbildung dieser organischen Materie zu Erdöl mit allen seinen Verschiedenheiten verursacht haben. Hr. Stahl war also der Wahrheit ganz nahe; hätte er den Bau der Diatomeen gekannt, das Wachs in denselben untersucht, sowie dessen Umbildung bei der Druckdestillation studirt, so würde kaum viel zu thun übrig geblieben sein. Auch Professor O. N. Witt[1]), dieser ausgezeichnete Diatomeenkenner, dem wir vielerlei Aufklärung über deren Natur und Bau zu danken haben, hat bei Besprechung der Engler'schen Erdöltheorie den Gedanken, dass möglicher Weise auch die Diatomeen dafür mit herangezogen werden könnten, gestreift. Er hat ihn schliesslich aber verworfen, weil das Vorkommen dieser Organismen bis jetzt nur bis zum Tertiär rückwärts hat beobachtet werden können. Dem gegenüber darf aber wohl betont werden, dass auch in den älteren geologischen Epochen die Bedingungen zur Entwickelung dieser Wesen niedrigster Ordnung vorhanden gewesen sein müssen. Es mögen andere Species derselben gelebt haben, die Feinheit und Zerbrechlichkeit ihrer Zellenwand, sowie der schon betonte Eingriff des kohlensauren Ammoniums werden eben die Ursache ihrer Zerstörung gewesen sein, sodass sie der Möglichkeit der Beobachtung entzogen sind. Immerhin würde es von Werth sein, mit dem Deckgebirge der Erdölschächte des Devons erneute Untersuchungen anzustellen und auf Diatomeenreste zu fahnden.

Wir verhehlen uns nicht, dass die vorstehend vertretenen Anschauungen von den Vorgängen, welche sich in der Natur bei der Entstehung des Erdöls abgespielt haben mögen, vor dem Blick eines auf dem Petroleumgebiete wohl erfahrenen Geologen nicht in allen Punkten Stand halten werden. Wir möchten sie auch nur als einen Versuch angesehen wissen zu erneutem Nachdenken über das interessante Problem. Dass zur endgültigen Lösung desselben sich der Geologe und der Chemiker die Hand reichen müssen, ist wohl ohne Weiteres klar und schon von Engler betont worden; nur so wird es möglich sein, endlich auch noch das letzte Dunkel in diesem Problem aufzuhellen.

Wir sind bei Ausführung der Untersuchung auf das Wirksamste von unseren Mitarbeitern, den HHrn. DDr. Frank und Wiechell, unterstützt worden.

Von dem Seeschlick standen uns leider nur einige Kilo zur Verfügung, die wir dem schon genannten Besitzer von Ludwigshof verdankten. Als aus den schon erwähnten, übrigens verständlichen

[1]) Prometheus 1894. 349, 365.

Gründen die Lieferung weiteren Materials vorläufig verweigert wurde, konnten uns zum Glück die HH. Kuhlow in Halle und Dr. Krey in Webau noch etwas davon liefern. Wir sagen allen diesen Herren und zumal auch Hrn. Compes für die reiche Lieferung von Erdwachsmaterial unseren besten Dank.

Berlin-Erkner, im October 1899.

---

447. M. Busch: Triazine aus o-Aminoazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. October.)

Nach den Untersuchungen von H. Goldschmidt und Y. Rosell[1]) liefert *o*-Aminoazotoluol mit Phenylcyanat Carbanilido-aminoazotoluol, für welches zwei verschiedene Formeln:

$$\text{I. } C_7H_6\begin{cases}NH.CO.NH.C_6H_5\\N:N.C_7H_7\end{cases} \quad \text{oder} \quad \text{II. } C_7H_6\begin{cases}N.CO.NH.C_6H_5,\\N.NH.C_7H_7\end{cases}$$

in Betracht zu ziehen sind, je nachdem der Azokörper als Orthoaminoverbindung oder als Hydrazon eines Orthochinonimids in Reaction getreten ist. Von der Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln wird man zwar eine Lösung der Frage nach der Constitution der Orthoaminoazoverbindungen nicht mehr erwarten, nachdem wir wissen, dass in diesem, wie in zahlreichen anderen Fällen beide tautomeren Formen existiren können; die Feststellung der Constitution des oben genannten Harnstoffderivats kann also zunächst nur Auskunft geben, in welcher Form das *o*-Aminoazotoluol bei diesem speciellen Process auftritt. Da die Erfahrung nun lehrt, dass die *o*-Aminoazofarbstoffe fast stets als Chinonimide reagiren, so muss man von vornherein die Formel II für das fragliche Carbanilid als die wahrscheinlichere ansehen. Entsprach diese Auffassung aber der Wirklichkeit, so war die Möglichkeit gegeben, durch Wasserentziehung zu einer ringförmigen Anhydroverbindung zu gelangen, im Sinne folgender Gleichung:

$$C_7H_6\begin{cases}N.C(OH):N.C_6H_5\\N.NH.C_7H_7\end{cases} - H_2O = C_7H_6\begin{cases}N.C:N.C_6H_5\\N.N.C_7H_7\end{cases}$$

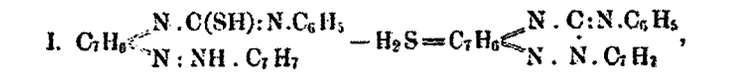
$$\text{oder } C_7H_6\begin{cases}N.C:N.C_6H_5\\N.N.C_7H_7\end{cases}$$

Die diesbezüglichen Versuche führten jedoch nicht zu einem positiven Resultat, was ich dem Umstande zuschreiben möchte, dass das Carbanilid ebenso wenig wie andere Harnstoffe dieser Art in die oben angenommene Enolform überzugehen vermag.

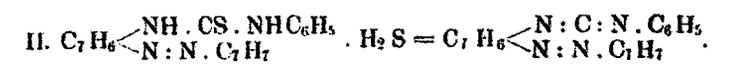
[1]) Diese Berichte 23, 501.

Dagegen besitzen bekanntlich die Thioharnstoffe eine ausgesprochene Neigung, in der Enol- bezw. Mercaptan-Form zu reagiren; es war deshalb zu erwarten, dass bei dem geschwefelten Carbanilidoaminoazotoluol eine Condensation im gedachten Sinne eher durchführbar sei. In der That lassen sich dieser Verbindung die Elemente des Schwefelwasserstoffs entziehen, und zwar geht die Reaction auffallend leicht von Statten. Das Reactionsproduct stellt eine kräftige Base dar, deren Lösungen sich durch eine schöne, tief blaue Farbe auszeichnen, während die Salze weinroth sind.

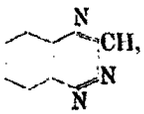
Meiner Auffassung gemäss, sollte sich die neue Verbindung nach folgender Gleichung gebildet haben



jedoch war nicht ausser Acht zu lassen, dass auch der von einer wirklichen Orthoaminoazoverbindung sich ableitende Thioharnstoff ebenso wohl den Austritt von Schwefelwasserstoff zulässt:



Es blieb somit die Entscheidung zu treffen, ob der neuen Verbindung eine ringförmige Constitution (nach I) zukommt oder ob in ihr ein Derivat des Carbodiphenylimids (nach II) vorliegt. Die in dieser Richtung hin geleitete Untersuchung hat nun ergeben, dass sowohl die verschiedenen Bildungsweisen, wie auch das Verhalten der in Frage stehenden Verbindung entschieden besser mit Formel I in Einklang zu bringen sind, sodass man in dem vorliegenden Körper den ersten Vertreter einer interessanten Gruppe von Abkömmlingen des *a*-Phentriazins,



erblicken darf.

Die Gründe, die zu dieser Auffassung geführt haben, sind folgende:

1. Die stark basische Natur der Verbindung — sie bildet mit Carbonsäuren wie mit Kohlensäure beständige Salze — lässt sich durch Formel II nicht erklären. Zwar vermag Carbodiphenylimid auch beispielsweise Salzsäure aufzunehmen, jedoch haben wir es hierbei nicht mit normaler Salzbildung, sondern mit einer Anlagerung unter organischer Bindung der Elemente des Chlorwasserstoffs zu thun[1]).

[1]) Vergl. u. A. Lengfeld und Stieglitz, diese Berichte 28, R. 77.

2. Die Substanz kann in salzsaurer, wässriger oder alkoholischer Lösung gekocht werden, ohne dass eine merkliche Zersetzung erfolgt, eine Beständigkeit, die von einem Carbodiimid nicht wohl zu erwarten ist.

3. Es fehlt die für die Carbodiimide so charakteristische Eigenschaft, leicht wieder Schwefelwasserstoff zu addiren. Schwefelwasserstoff wirkt ausschliesslich reducirend, es entsteht ein farbloses, sich leicht küpendes Hydroderivat der Form

$$C_7H_6\begin{cases}NH\,.\,C:N.C_6H_5\\ NH\,.\,N\,.\,C_7H_7\end{cases}.$$

4. Additionsproducte mit Ammoniak und Aminbasen konnten nicht gewonnen werden; allerdings bewirken diese Agentien beim Erhitzen eine Umwandlung der Base, über deren Verlauf wegen der dabei resultirenden, schmierigen Producte bisher kein Aufschluss erlangt wurde.

5. Die Synthese aus dem Thiocarbanilid kann durch Mittel bewirkt werden, die sonst eine Schwefelwasserstoffentziehung bei Thioharnstoffen nicht erlauben; sie vollzieht sich z. B. beim Erhitzen mit Essigsäure, d. h. gerade unter Bedingungen, bei denen Carbodiimide sich leicht zersetzen[1]).

Was die Anwendbarkeit der Reaction auf *o*-Aminoazoverbindungen anbetrifft, so dürfte dieselbe insofern beschränkt sein, als es nicht in allen Fällen gelingt, die betreffenden Thioharnstoffe zu gewinnen; so scheint z. B. Benzolazo-β-naphtylamin sich nicht mit Senfölen zu vereinigen, wenigstens erfolgte bei einer Temperatur bis zu 120° keine Einwirkung. Auch **Goldschmidt und Rosell** haben l. c. bei letztgenanntem Derivat bereits eine geringere Reactionsfähigkeit gegen Phenylcyanat constatirt.

Der Versuch, aus dem **α-Toluphenyliminotolyltriazin**, wie ich die neue Base nach der **Widmann**'schen Nomenclatur[2]) bezeichnen will, mit Hülfe von Salzsäure Anilin abzuspalten, um im Sinne folgender Gleichung zu einem Ketoderivat zu gelangen,

$$C_7H_6\begin{cases}N\,.\,C:N.C_6H_5\\ N\,.\,N\,.\,C_7H_7\end{cases} + H_2O + HCl$$
$$= C_7H_6\begin{cases}N.CO\\ N\,.\,N\,.\,C_7H_7\end{cases} + C_6H_5\,.\,NH_2,\,HCl,$$

führte nicht zum Ziel; wie bereits oben angegeben, bleibt die Substanz beim Kochen mit Salzsäure unverändert, während Erhitzen unter Druck eine tiefer greifende Zersetzung im Gefolge hat.

[1]) Vergl. **Schall u. Paschkowetzky**, diese Berichte 25, 2880; **Schall**, diese Berichte 27, 2696.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 38, 185 und 45, 200.

Ein Ketotriazin der gedachten Art ist bereits von Goldschmidt und Rosell l. c. durch Erhitzen von Benzolazo-β-naphtylamin mit Phenylcyanat auf 150°, neben anderen Producten, erhalten und an diesem Derivat gezeigt worden, dass der Triazinring durch Salzsäure bei höherer Temperatur gesprengt wird. Damit wird das Misslingen des oben erwähnten Versuchs erklärt. Derartige Ketotriazine können aber in einfachster Weise direct aus Phosgen und o-Aminoazokörpern synthetisirt werden. So erhielten wir aus *o*-Aminoazotoluol ein Tolutolylketotriazin:

$$C_7H_6\begin{cases}NH\\N\end{cases}N.NH.C_7H_7 + CO\,Cl_2 = C_7H_6\begin{cases}N.CO\\N\end{cases}N.C_7H_7 + 2\,HCl,$$

aus Benzolazo-β-naphtylamin in derselben Weise das bereits erwähnte, von Goldschmidt und Rosell auf anderem Wege gewonnene Ketoderivat.

Auch bei dem vorstehenden Process hatte man mit der Möglichkeit zu rechnen, dass den Carbonylverbindungen die Constitution von Isocyanaten, z. B.:

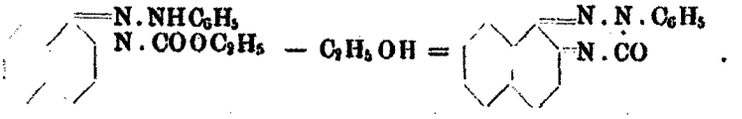
$$C_7H_6\begin{cases}N:CO\\N\end{cases}N:N.C_7H_7,$$

zukomme. Nun haben die letztgenannten Forscher in der citirten Arbeit schon hervorgehoben, dass sowohl die basische Natur wie die relative Beständigkeit gegen Säuren sich nicht mit einer solchen Annahme in Einklang bringen lassen; ferner mag noch darauf hingewiesen sein, dass die Substanzen sich ohne Gefahr aus siedendem Alkohol krystallisiren lassen, während Isocyanate sich bekanntlich mehr oder weniger leicht mit Alkoholen umsetzen. Bei Gegenwart von Aetzkali wird allerdings Alkohol leicht aufgenommen und der Azinring unter Urethanbildung gelöst:

$$C_7H_6\begin{cases}N.CO\\N\end{cases}N.C_7H_7 + C_2H_5.OH = C_7H_6\begin{cases}N.COOC_2H_5\\N\end{cases}N.NH.C_7H_7.$$

Das Triazin zeigt überhaupt eine auffallende Unbeständigkeit gegen Basen, indem selbst Ammoniak, wie auch Anilin, beim Er-

stehenden Carbonylverbindungen im Uebrigen durchaus nicht den Charakter von Isocyanaten besitzen, glaube ich an der angegebenen Constitution vollends nicht mehr zweifeln zu sollen, nachdem es schliesslich noch gelungen ist, die Synthese des Naphtoketotriazins auf einem Wege zu verwirklichen, der nach unseren bisherigen Erfahrungen über Bildung und Eigenschaften von Isocyanaten nicht zu letzteren führen kann. Aus dem Urethan des Benzolazo-β-naphtylamins lässt sich nämlich durch vorsichtiges Behandeln mit alkoholischem Aetzkali Alkohol abspalten, wobei quantitativ das Naphtophenylketotriazin entsteht:



Experimentelles.

In Gemeinschaft mit Ludw. Hartmann.

Thiocarbanilidoaminoazotoluol,

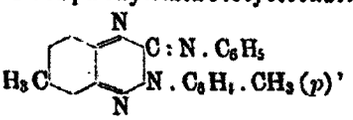
$C_7H_7 . NH . N : C_7H_6 : N . CS . NH . C_6H_5$.

Dieser, für die nachfolgenden Versuche als Ausgangsmaterial dienende Thioharnstoff bildet sich in normaler Weise leicht und glatt aus o-Aminoazotoluol und Phenylsenföl. Versetzt man die concentrirte alkoholische Lösung des Azofarbstoffs mit der molekularen Menge Phenylsenföl, so beginnt der Harnstoff in kürzester Frist, sich in glänzenden Blättchen auszuscheiden. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt er gelbe bis bräunlich-gelbe Blättchen dar, die bei 149° unter Schwärzung schmelzen; sie lösen sich leicht in warmem Benzol, schwerer in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform.

$C_{21}H_{20}N_4S$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.50.

Wird das Thiocarbanilidoaminoazotoluol in Eisessig mit oder ohne Zusatz von Wasser etwas erwärmt, so schlägt die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung innerhalb weniger Augenblicke in Dunkelroth um. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man die alkoholische Lösung des Thioharnstoffs bei Gegenwart von Eisessig aufkocht. Die rothen, essigsauren Lösungen bleiben auf Zusatz von Wasser klar, beim Neutralisiren mit Ammoniak oder Natronlauge fällt das

α-Toluphenyliminotolyltriazin,



in grünblauen Flocken aus, die von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit blauer bis grünblauer Farbe aufgenommen

werden. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine blauschwarze Krystallmasse neben dunklen, harzigen Beimengungen. Dasselbe Product bildet sich ferner auch, wenn die Chloroformlösung des Thioharnstoffs mit Chlorwasser geschüttelt wird; die wässrige Flüssigkeit wird dabei mehr und mehr roth, während die Chloroformlösung eine grünliche Färbung annimmt. Aus der vom Chloroform abgehobenen wässrigen Lösung kann dann ebenfalls das Tolutriazin durch Alkali gefällt werden.

Für die Darstellung der Base eignet sich am besten das folgende Verfahren. Der Thioharnstoff wird in Benzol gelöst und fein vertheiltes Quecksilberoxyd portionsweise in die Lösung eingetragen. Der Beginn der Reaction thut sich durch Erwärmen der Flüssigkeit kund, während gleichzeitig die Anfangs gelbe Lösung grün und schliesslich bei weiterem Zusatz von Quecksilberoxyd fast rein tiefblau wird. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Reaction beendet. Das Triazin wird nun aus der von den Quecksilberverbindungen abfiltrirten Benzollösung zweckmässig in Form des Chlorhydrats abgeschieden. Das durch Salzsäure als theilweise öliges, rothes Product gefällte Salz wird mit Wasser aufgenommen und die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Die auf diese Weise erhaltene, missfarbig grünblaue Masse wird nach dem Trocknen auf Thon mit Aether behandelt, wobei geringe Mengen ungelöst bleiben, die ätherische Lösung concentrirt und mit Gasolin versetzt. Beim langsamen Verdunsten des Aethers setzt sich dann die Base in glänzenden, blauschwarzen Krystallblättchen an; mit einiger Vorsicht kann man auf diese Weise schöne, wohlausgebildete Prismen von ansehnlicher Grösse erhalten.

Die Substanz schmilzt bei 127.5°; von Benzol, Aether und Chloroform wird sie leicht aufgenommen, schwerer von Alkohol; sie ist unlöslich in Wasser. Die Lösungen der reinen Substanz zeigen eine schöne dunkelblaue Farbe. Der auf Zusatz von Säuren eintretende Farbenumschlag in Weinroth erinnert an Lakmus; auch beim Einblasen von Kohlensäure in die verdünnt-alkoholische Lösung der Base giebt sich in kürzester Zeit die Salzbildung zu erkennen.

Das Tolutriazin besitzt nur äusserst geringes Färbevermögen; Seide wird in einer eigenthümlich röthlichen, fleischfarben ähnlichen Nüance gefärbt, die sich übrigens auch bei längerer Beleuchtung nicht verändert.

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. C 77.30, H 5.52, N 17.17.
Gef. » 77.36, » 5.89, » 17.02.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:
Ber. M 326. Gef. M 308.

Salzsaures Salz des Tolutriazins. Versetzt man die absolut-alkoholische Lösung des Salzes mit Aether bis zur Trübung, so

bemerkt man zunächst eine geringe ölige Abscheidung; nach einiger Zeit haben sich aber die Gefässwandungen mit glänzenden, braunrothen Nadeln bedeckt, die in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 98° gefunden. Auffallender Weise liefert das Salz bei der Analyse nicht die der vermutheten Formel $C_{21}H_{18}N_4 . HCl$ entsprechenden Werthe; die gleiche Beobachtung machten wir auch bei dem Chlorhydrat des weiter unten beschriebenen Tolutolyliminotolyltriazins. Der Gehalt an Salzsäure entspricht der Formel $(C_{21}H_{18}N_4)_2(HCl)_3$.

Ber. Cl 13.98. Gef. Cl 14.28, 13.81.

Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{18}N_4 . HCl)_2 PtCl_4$, fällt in bronceglänzenden, feinen, braunen Blättchen nieder, wenn man zur siedend heissen, stark verdünnten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats Platinchloridlösung tropfen lässt; das Salz löst sich schwer in Alkohol, kaum in Wasser. Erweicht gegen 250° unter Schwärzung und schmilzt erst über 260°.

$C_{42}H_{38}N_8Cl_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.36. Gef. Pt 18.37.

Pikrat, $C_{21}H_{18}N_4 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Zur Bereitung dieses Salzes fügt man zur heissen alkoholischen Lösung der Triazinbase eine ebenfalls warme, gesättigte Pikrinsäurelösung; beim Erkalten scheidet sich das Pikrat fast quantitativ in dunkelblauen, glänzenden Nadeln ab; dieselben sind sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, beim Erhitzen färben sie sich gegen 180° grün und schmelzen bei 204°.

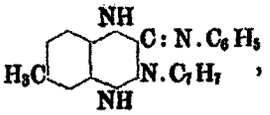
$C_{21}H_{18}N_4 . C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.65. Gef. N 17.48.

Verhalten des α-Tolutriazins bei der Reduction.

Die Lösung des Triazins in Eisessig wird beim Eintragen von Zinkstaub fast völlig entfärbt; bereits beim Abfiltriren des Zinks wurde die schwach gelbgrüne Lösung wieder dunkler. Auf Zusatz von Wasser fiel ein farbloses Oel aus, das sich beim Aufnehmen mit Aether sofort wieder zu dem blauen Ausgangsmaterial küpte. Es wurde nun bei einem zweiten Versuche an Stelle von Eisessig Essigsäureanhydrid angewandt, um das Reductionsproduct eventuell in Form seiner Acetylverbindung fassen zu können. Wir erhielten in diesem Falle ein farbloses Oel, das sich thatsächlich der Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht mehr zugänglich erwies; da es bisher nicht in fester Form zu gewinnen war, wurde es einstweilen nicht analysirt.

Sehr leicht und glatt verläuft die Reduction des Tolutriazins mit Hülfe von Schwefelwasserstoff. Leitet man das Gas in die kalte Benzollösung der Base, so wird dieselbe im Verlaufe weniger Minuten hellgelb, bei hinlänglicher Concentration der Lösung kann man

alsdann das Reductionsproduct durch vorsichtigen Zusatz von Gasolin in gelblichen Nädelchen zur Krystallisation bringen; letztere wurden beim Abfiltriren durch Waschen mit Gasolin rein weiss erhalten und können in diesem Zustand im Exsiccator einige Zeit unverändert aufbewahrt werden. An der Luft färbt sich der Körper bald grünlich, in Lösung — namentlich in Alkohol — küpt er sich bald, besonders beim Erwärmen, sodass er nicht ohne besondere Vorsichtsmaasregeln (z. B. Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen) umkrystallisirt werden kann. Die Substanz färbt sich gegen 140° dunkel und schmilzt bei 141°, sie wird von den gewöhnlichen Solventien ziemlich leicht aufgenommen. — Die Verbindung enthält keinen Schwefel; es dürfte ihr, angesichts der so leicht erfolgenden Oxydation zum ursprünglichen Triazin, die Constitution eines *α*-Toluphenyliminotolyldihydrotriazins,



zukommen.

Bemerkenswerth ist, dass das Dihydrotriazin keine Basicität mehr zeigt.

Das Tolutriazin wird durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 100° vollkommen verändert; aus der grünen Reactionsflüssigkeit hatten sich geringe Mengen eines braunen, bronceglänzenden Pulvers, aus feinen Nädelchen bestehend, abgeschieden. Die grüne Lösung liefert auf Wasserzusatz ein dunkles, schmieriges Product, aus dem bisher kein einheitlicher Körper zu isoliren war; es ist zum Theil basischer Natur und löst sich mit gelbrother Farbe in Säuren. — Das eben erwähnte bronceglänzende Pulver wird auch — aber ebenfalls in geringer Menge — gewonnen, wenn die alkoholische Lösung des Triazins längere Zeit im Rohr auf 100° erhitzt wird, ferner entstand es als Nebenproduct, als wir gelegentlich die Darstellung des Triazins mit Quecksilberoxyd in warmer alkoholischer Lösung vornahmen. Dieser Körper ist in den gebräuchlichen Solventien so gut wie unlöslich, selbst siedendes Nitrobenzol vermag nur Spuren aufzunehmen; conc. Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe. Da wir bisher nur minimale Quantitäten der fraglichen Verbindung zur Verfügung hatten, so steht deren Untersuchung noch aus.

Thiocarbotoluidoaminoazotoluol,

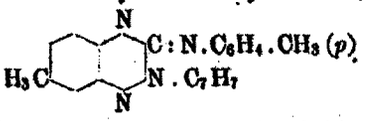
$$C_7H_7 . NH . N : C_7H_6 : N . CS . NH . C_6H_4 . CH_3 (p),$$

aus *o*-Aminoazotoluol und *p*-Tolylsenföl, bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, braungelbe, derbe Blätter oder Prismen. Ziemlich

schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Die Substanz beginnt über 150° dunkel zu werden und schmilzt bei 155° zu einem grünlich-schwarzen Oel.

$C_{33}H_{32}N_4S$. Ber. N 14.97. Gef. N 14.91.

α-Tolutolyliminotolyltriazin,



Dieses Triazin kann aus dem oben beschriebenen Thioharnstoff in derselben Weise wie das entsprechende Phenylimino-Derivat gewonnen werden, es gleicht letzterem auch in seinem Verhalten wie in der Farbe fast vollkommen. Die Base lässt sich sehr gut aus Alkohol krystallisiren und bildet dann wohlausgebildete, blauschwarze Nadeln mit schwachem, an Indigo erinnerndem Kupferglanz und grünblauem Strich. Der Körper ist wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem, sowie in Aether; am leichtesten wird er von Benzol und Chloroform aufgenommen. Schmp. 147°.

$C_{33}H_{30}N_4$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.47.

Die blauen Lösungen der Base werden durch Säuren weinroth. Es seien im Nachfolgenden einige der schön krystallisirenden Salze angeführt, die analog den oben beschriebenen dargestellt werden konnten.

Chlorhydrat des Tolutolyliminotolyltriazins: Dunkelbordeauxrothe Nadeln, die bei 103° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Chlorbestimmung ergab Zahlen, die ganz denen entsprechen, die bei dem salzsaurenSalz des Toluphenyliminotriazins erhalten wurden, sodass auch hier dem Chlorhydrat die Zusammensetzung $(C_{33}H_{30}N_4)_2(HCl)_3$ zukommen müsste. Diese Formel verlangt 13.36 pCt. Cl, gefunden wurden 13.32 pCt.

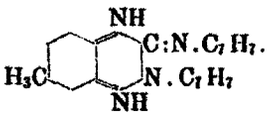
Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{30}N_4 . HCl)_2PtCl_4$. Dunkelrothe, matt bronceglänzende Blättchen; sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

$C_{44}H_{42}N_8Cl_2 . PtCl_4$. Ber. Pt 17.88. Gef. Pt 17.58.

Pikrat, $C_{33}H_{30}N_4 . C_6H_3(OH)(NO_2)_3$: Prächtig metallisch glänzende, tief violetblaue, flache Nadeln mit olivgrünem Strich, sehr schwer löslich in Alkohol, kaum in Wasser. Das Salz beginnt bei etwa 175° sich zu zersetzen und schmilzt bei 216°.

$C_{39}H_{33}N_7O_7$. Ber. N 17.22. Gef. N 17.11.

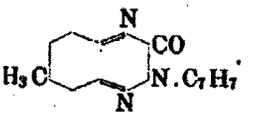
Tolutolyliminotolyldihydrotriazin,



Das α-Tolutolyliminotolyltriazin wird unter dem Einfluss von Schwefelwasserstoff ebenfalls leicht reducirt; die Operation geht auch

hier in Benzollösung leicht und glatt von Statten. Das Hydroderivat wird durch Gasolin in gelblichen, beim Waschen mit Gasolin weiss werdenden Nädelchen gefällt, die sich nach einiger Zeit an der Luft grünlich färben; sie schmelzen bei 166—168° unter Schwärzung. Das Product gleicht im Uebrigen ganz der entsprechenden Phenylimino-Verbindung.

$C_{28}H_{22}N_4$. Ber. C 77.10, H 6.43.
Gef. » 76.81, » 6.58.

α-Tolutolylketotriazin, 

Dieses Ketotriazin bildet sich mit grösster Leichtigkeit bei der Einwirkung von Phosgen auf *o*-Aminoazotoluol. Fügt man zu der Lösung des Azokörpers in Benzol Phosgen (in 20-procentiger Toluollösung), so scheidet sich das Chlorhydrat der Keto-Verbindung sofort als glänzende, bordeauxrothe Krystallmasse ab. Aus dem Salz wurde die Base durch Uebergiessen mit Ammoniak in Freiheit gesetzt. Das resultirende, schön hell ziegelrothe Product krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, lebhaft rothen Nadeln mit schwachem, violettem Reflex; von Aether und siedendem Alkohol wird es reichlich aufgenommen, noch leichter von Benzol und Chloroform; concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Schmp. 168°. — Die Salze der Base dissociiren in Wasser.

$C_{15}H_{13}N_3O$. Ber. C 71.71, H 5.17, N 16.73.
Gef. » 71.14, » 5.51, » 17.10.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_3O.HCl$, wurde aus salzsaurer alkoholischer Lösung vermittelst Aether in glänzenden, dunkel bordeauxrothen Blättchen zur Abscheidung gebracht; dieselben lösen sich sehr leicht in Alkohol, in Wasser wird sofort die Base abgeschieden. Schmp. 154°.

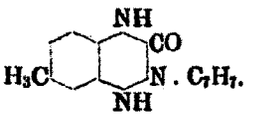
$C_{15}H_{13}N_3O.HCl$. Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 12.60.

Das Tolutolylketotriazin wird beim Kochen mit Salzsäure nicht verändert, bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° findet jedoch eine Spaltung statt, wie das auch von Goldschmidt und Rosell bei der entsprechenden Carbonylverbindung aus Benzolazo-β-naphtylamin constatirt wurde. Die Spaltungsproducte sind einstweilen noch nicht isolirt worden, da es uns zunächst nur darauf ankam, die Beständigkeit des Ketotriazinringes zu prüfen, anlässlich der Spaltungsversuche beim Toluphenyliminotolyltriazin.

Reduction des Tolutolylketotriazins mit Zinkstaub und Essigsäure: Trägt man in die mit Eisessig versetzte alkoholische Lösung des Ketotriazins Zinkstaub ein, so wird die Lösung — namentlich beim Erwärmen — bald farblos. Die essigsaure Flüssig-

keit küpt sich jedoch sehr leicht wieder, bereits beim Abfiltriren des überschüssigen Zinks färbt sie sich dunkel. Auf Zusatz von Wasser fällt das Reductionsproduct in fast farblosen Blättchen aus, die sich an der Luft rasch braun färben. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man mehr oder weniger bräunlich gefärbte Blätter oder kleine Tafeln, aus Benzol krystallisirt der Körper in Nadeln. Schmp. 146°. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in Aether und Benzol.

Die Hydroverbindung, welche im Gegensatz zum Ausgangsproduct keine basischen Eigenschaften mehr zeigt, ist der Analyse zu Folge durch Addition von zwei Wasserstoffatomen entstanden und besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution eines *α*-Tolutolyldihydroketotriazins,



$C_{15}H_{15}N_3O$. Ber. C 71.14, H 5.92, N 16.60.
Gef. » 71.32, » 6.20, » 16.45.

Das Dihydrotriazin kann in Form der Acetylverbindung als vollkommen farbloser, recht beständiger Körper gewonnen werden, wenn man die Reduction mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub in der Wärme vornimmt; nach etwa ½-stündigem Kochen wird aus der Reductionsflüssigkeit durch Sodalösung ein zunächst öliges, bald krystallinisch erstarrendes Product gefällt, das aus Alkohol in wasserhellen Prismen krystallisirt; es ist ziemlich schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in siedendem Alkohol und schmilzt bei 190°. Wie die Analyse zeigt, hat bei der Reaction das intermediär entstehende Dihydrotriazin eine Acetylgruppe aufgenommen:



$C_{17}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 69.15, H 5.76, N 14.23.
Gef. » 68.67, » 5.95, » 14.27.

Das Tolutolyldihydroketotriazin bildet sich auch, wenn man das Ketotriazin, am besten gelöst in wenig Alkohol, in ein Reductionsgemisch aus Zinn und Salzsäure einträgt, dagegen wird durch Natrium und Natriumamalgam in Alkohol keine Wasseraddition bewirkt; es zeigte sich vielmehr, dass in diesem Falle Alkohol in das Molekül eintritt, unter gleichzeitiger Lösung des Triazinringes, und zwar vollzieht sich dieser Process unter dem Einfluss des bei der Reaction entstehenden Aetzalkalis. Wir fanden nämlich, dass das gleiche Product sich bildet, wenn das Ketotriazin der Einwirkung von alkoholischem Kali unterliegt;

es entsteht hierbei das Aethylurethan des o-Aminoazotoluols, $C_7H_6\begin{matrix}=N.COOC_2H_5\\ -N.NH.C_7H_7\end{matrix}$. Man gewinnt dasselbe in einfachster Weise, indem man das Toluketotriazin mit alkoholischem Kali kurze Zeit erwärmt, wobei die rothe Farbe der Lösung bald in Gelbbraun umschlägt. Aus der abgekühlten Flüssigkeit wird das Urethan durch Wasserzusatz als schmutzig gelbe Krystallmasse gefällt; zur Reinigung wurde dieselbe aus Alkohol umkrystallisirt und so als orangegelbe, glänzende Nadeln gewonnen; bei derberen Krystallen ist die Farbe mehr bräunlich gelb. Schmp. 94°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol. Das Urethan zeigt keine basischen Eigenschaften, seine ätherische Lösung erfährt durch Salzsäure keinerlei Veränderung.

$C_{17}H_{19}N_3O_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.36.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:

Ber. M 297. Gef. M 295.

Nachdem es uns weiterhin gelungen ist, den eben beschriebenen Körper auf dem Wege directer Synthese aus *o*-Aminoazotoluol und Chlorkohlensäureäthylester darzustellen, kann kein Zweifel bezüglich der Richtigkeit der angeführten Constitution obwalten. Um das Urethan nach letzterer Methode zu bereiten, verfuhren wir folgendermaassen: *o*-Aminoazotoluol wurde in Benzollösung bei Gegenwart von Pyridin mit Chlorkohlensäureester in geringem Ueberschuss versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich sofort, bald trat eine lebhafte Reaction ein, im Verlauf welcher etwas salzsaures Pyridin ausgeschieden wurde. Zur Entfernung des letzteren behandelten wir die Flüssigkeit mit Wasser und überliessen alsdann die Benzollösung der Verdunstung. Es hinterblieb eine zähflüssige Masse, die beim Abkühlen in Eis krystallinisch erstarrte; die mit etwas Thierkohle behandelte alkoholische Lösung lieferte dann den oben beschriebenen Körper vom Schmp. 94°.

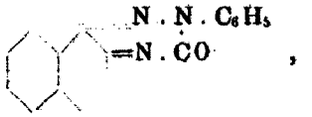
Gleich den nachfolgend erwähnten Harnstoffen löst sich das Urethan des Aminoazotoluols in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe.

Das Toluketotriazin, geht beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak mit gelber Farbe in Lösung; beim Erkalten scheidet sich ein strohgelbes, aus mikrokrystallinischen Blättchen bestehendes Product ab, welches von den gewöhnlichen Solventien, mit Ausnahme von heissem Eisessig, schwer aufgenommen wird. Alkoholische Salzsäure löst es mit dunkelrother Farbe, jedoch lässt sich aus letztgenannter Lösung durch Aether kein Salz fällen. Schmelzpunkt 207°. Die Verbindung erwies sich als das Carbamid des *o*-Aminoazotoluols, $C_7H_6\begin{matrix}=N.CO.NH_2\\ -N.NH.C_7H_7\end{matrix}$.

$C_{15}H_{16}N_4O$. Ber. N 20.14. Gef. N 20.53.

In analoger Weise bildet sich das Carbanilid des Aminoazotoluols, $C_7H_6\begin{cases}N.CO.NH.C_6H_5\\N.NH.C_7H_7\end{cases}$, wenn das Ketotriazin mit Anilin einige Zeit auf ca. 130° erhitzt wird. Die zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Essigsäure behandelte Schmelze lieferte ein gelbes Product, das aus alkoholischer Lösung in feinen, verfilzten Nädelchen ausfiel, die bei 219° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem von Goldschmidt und Rosell loc. cit. beschriebenen Carbanilidoaminoazotoluol.

Naphtophenylketotriazin,



aus Benzolazo-β-naphtylamin und Phosgen. Dasselbe wird als hell ziegelrothes Chlorhydrat abgeschieden, wenn man Phosgen-Lösung zu dem in Benzol gelösten Azofarbstoff tropfen lässt. Das Salz giebt bereits beim Aufstreichen auf Thon seine Säure ab und geht in die gelbe Base über; letztere löst sich ausserordentlich schwer in Alkohol, Aether, Essigester, etwas besser in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Chloroform. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser aus Eisessig unter Zusatz von Alkohol erhielten wir hellgelbe, glänzende, verfilzte Nädelchen, die gegen 252 erweichten und bei 255° schmolzen; von concentrirter Schwefelsäure wurden sie mit rother Farbe aufgenommen. Es liegt darnach zweifellos derselbe Körper vor, den Goldschmidt und Rosell s. Zt. beim Erhitzen von Benzolazo-β-naphtylamin mit Phenylcyanat erhielten.

$C_{17}H_{11}N_3O$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.25.

Das Naphtoketotriazin wird von alkoholischem Kali bei Siedetemperatur mit rothbrauner Farbe aufgenommen; aus dieser Lösung fällte Wasser braune Flocken, die nach einiger Zeit die Form feiner, verfilzter Nädelchen annahmen. Das Reactionsproduct besass keinen bestimmten Schmelzpunkt, es erweichte gegen 100°, war bei etwa 140° nahezu geschmolzen und zeigte auch im Uebrigen die Kriterien eines nicht einheitlichen Körpers. Alkohol löste die Substanz leicht, jedoch unter Zurücklassung eines amorphen, schwarzen Products; aus der mit Wasser verdünnten Lösung krystallisirte Benzolazo-β-naphtylamin aus.

Das vermuthlich zunächst entstandene Urethan, $C_{10}H_6\begin{cases}N.CO_2.C_2H_5\\N.NH.C_6H_5\end{cases}$, scheint demnach unter den Bedingungen der Reaction leicht in Alkohol, Kohlensäure und Amin zu zerfallen. Ein zweiter Versuch, bei dem das Ketotriazin mit dem alkoholischen Kali nur bis zur gerade erfolgten Lösung erwärmt wurde, lieferte kein anderes Resultat.

Um die Eigenschaften des eben erwähnten Urethans kennen zu lernen, bereiteten wir dasselbe aus Benzolazo-β-naphtylamin und Chlorkohlensäureester; dabei zeigte es sich, dass Benzolazo-β-naphtylamin im Gegensatz zum *o*-Aminoazotoluol nur sehr träge mit dem Chlorid reagirt. In der Kälte entstanden — auch bei Gegenwart von Pyridin — nur Spuren Urethan, erst nach etwa halbstündigem Sieden in Benzollösung war die Umsetzung eine vollständige. Beim Abdestilliren des Benzols hinterblieb eine zähe, rothe Masse, die beim Erkalten bald fest wurde und sich als das gesuchte

Aethylurethan des Benzolazo-β-naphtylamins,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N.CO.OC_2H_5\\ N.NH.C_6H_5\end{cases},$$

erwies. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, flachen Nädelchen von lebhaft orangerother Farbe. Die rothgelben Lösungen gleichen in der Farbe fast ganz denen des Benzolazo-β-naphtylamins, jedoch ist das Urethan durch den Mangel an Basicität leicht von letzterem zu unterscheiden; während seine Lösungen durch Salzsäure nicht verändert werden, färben sich diejenigen der Aminoazoverbindung, event. unter Ausscheidung des Chlorhydrats, dunkelroth. Der neue Körper löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Aether, auch Gasolin, sehr leicht in Benzol; er erweicht gegen 108° und schmilzt bei 110°.

$C_{19}H_{17}N_3O_2$. Ber. N 13.16. Gef. N 13.23.

Wird die kaltgesättigte, alkoholische Lösung vorstehenden Urethans mit alkoholischem Kali in der Kälte versetzt, so schlägt die rothgelbe Farbe der Lösung in Braungelb um, und in wenigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelben Brei von mikroskopischen, verfilzten Nädelchen. Das Product zeigte in allen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit dem oben beschriebenen Naphtophenylketotriazin.

448. N. Kursanoff: Ueber die Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl auf Chlorhexanaphten.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Moskau, Abtheilung des Herrn Prof. W. Markownikoff.]

(Eingegangen am 31. October.)

Im Laboratorium des Hrn. Prof. W. Markownikoff ist schon früher auf dem Gebiete der Naphten-Synthesen gearbeitet worden[1]). Auf seinen Rath stellte ich auf's Neue Untersuchungen in dieser Richtung an, über deren Resultate ich bereits im Journ. der russ. phys.-chem. Ges.[2]) einige kurze Mittheilungen gemacht habe.

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 20, 117 (II).

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 31, 534.

In Anbetracht der in letzter Zeit erschienenen einschlägigen Arbeiten halte ich es jetzt für nothwendig, die von mir erhaltenen Resultate auch zur Kenntniss eines grösseren Leserkreises zu bringen.

Das Material, welches als Ausgangspunkt für meine Arbeit diente, war Hexanaphten (Cyclohexan), C_6H_{12}, ausgeschieden aus kaukasischer Naphta und nach der von Markownikoff angegebenen Methode gereinigt[1]).

Nach dem Zugiessen von Chlorhexanaphten, $C_6H_{11}Cl$, zu Zinkmethyl (käuflichem) verläuft die Reaction bei schwachem Erwärmen mehr oder weniger bis zu Ende. Das Rohproduct der Reaction enthält, wie die Probe mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zeigte, in unbedeutender Quantität ungesättigte Verbindungen; Naphtylen, C_6H_{10}, jedoch bildet sich dabei nicht. Das Rohproduct beginnt bei 95° zu destilliren[2]). Eins der Hauptproducte der Reaction ist Methylnaphten (Methylcyclohexan), $C_6H_{11}.CH_3$, dessen dabei erhaltene Quantität 25 pCt. der von der Theorie verlangten ausmacht.

Der Kohlenwasserstoff wurde vermittelst nitrirender Mischung und alkalischer Kaliumpermanganatlösung gereinigt und dann 5 Stunden lang mit metallischem Natrium gekocht. So dargestellt, siedet er bei 101—102° unter 752 mm Druck. Sein spec. Gewicht ist $D_0^0 = 0.7804$, $D_0^{20} = 0.7641$.

0.1330 g Sbst.: 0.4170 g CO_2, 0.1739 g H_2O.

C_7H_{14}. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.51, » 14.49.

Bei Einwirkung von trocknem Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ ging das Methylnaphten vollständig über in Pentabromtoluol, $C_6Br_5.CH_3$, das durch Krystallisation aus heissem Benzol in Form von Nadeln mit dem Schmp. 282—283° erhalten wurde.

Neben Methylnaphten wurden Fractionen mit höherem und niederem Siedepunkt als dieses erhalten; doch gelang es nicht, Stoffe mit constantem Siedepunkt auszuscheiden. Das bei dieser Reaction in bedeutender Menge sich ausscheidende Gas, wahrscheinlich Methan, CH_4, enthält, wie seine Bearbeitung mit Brom bewies, keine ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Versuche zur Darstellung von Aethylnaphten (Aethylcyclohexan), $C_2H_5.C_6H_{11}$, wurden sowohl mit Chlor-, als auch mit Jod-Naphten unternommen, wobei es sich erwies, dass die Reaction in beiden Fällen fast gleichartig verläuft.

Bei Einwirkung von Chlornaphten auf Zinkäthyl (käufliches) betrug die erhaltene Quantität Aethylnaphten 30 pCt., der von der Theorie geforderten. Die Reaction verlief unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Darstellung von Methylnaphten. Gereinigt siedet der

[1]) Ann. d. Chem. 301, 154. [2]) Naphthylen siedet bei 82—84°.

Kohlenwasserstoff unter 755 mm Druck bei 132—133°. Sein spec. Gewicht ist: $D_0^0 = 0.7913$, $D_0^{20} = 0.7772$.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer: Gewicht der Substanz = 0.028 g. — Volumen der verdrängten Luft = 5.9 ccm. — Barometerstand = 758 mm. — Wannentemperatur = 17°.

C_8H_{16}. Ber. 3.88. Gef. auf Luft bezogene Dichte: 4.04.

0.1632 g Sbst.: 0.5114 g CO_2, 0.2115 g H_2O.

0.1500 g Sbst.: 0.4708 g CO_2, 0.1941 g H_2O.

C_8H_{16}. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.46. 85.60, » 14.40, 14.38.

Ausser Aethylnaphten bilden sich bei der Einwirkung von Chlorhexanaphten auf Zinkäthyl immer in bedeutender Menge **Naphtylen**, C_6H_{10} (15 g aus 40 g Rohproduct), **Aethylen**, welches als Bromid mit dem Siedepunkt 131—132° erhalten wurde, und dem Anscheine nach **Aethan**. Ausserdem wurden dabei Grenzkohlenwasserstoffe erhalten, aus welchen es gelang, einen Kohlenwasserstoff auszuscheiden, der bei 242—243° siedete (B. = 755 mm) und bei der Abkühlung krystallisirte.

Um dieselbe Reaction an reineren, d. h. keine Beimischung von Verbindungen der aliphatischen Reihe enthaltenden Substanzen zu prüfen, untersuche ich gegenwärtig die Wirkung der zinkorganischen Verbindungen auf die Haloïdproducte des Menthols.

---

449. W. Roser: Bemerkung über Narcotin.

(Eingegangen am 2. November.)

In einer Mittheilung der HHrn. **Frankforter und Keller**: »Narcotin und Narceïn« (Amer. chem. Journ. 1899, II, 61) wird mir die Angabe zugeschrieben, dass bei der Umsetzung von Chlorsilber mit Narcotinmethyljodid Dimethyltoluolazammoniumsilberjodid entstehe.

Nun bringen ja Umlagerungen manche Ueberraschung, aber wenn die genannten Herren sich die Constitutionsverhältnisse überlegen, werden sie zu der Ueberzeugung gelangen, dass solche Umwandlung von Narcotin in Dimethyltoluolazammonium mehr als unwahrscheinlich ist, und beim Nachlesen meiner Abhandlung (Ann. d. Chem. 247, 168) finden, dass von einer solchen Umwandlung nirgends die Rede ist.

Leider haben die Referate im Chem. Centralbl. (1899, II, 390) und im Journ. of chem. Soc. (1899, Abstr. of organ. Chem. 781) das falsche Citat der HHrn. **Frankforter und Keller** übernommen; dies ist mir Veranlassung zu vorstehender Bemerkung.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 13. November 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass am 9. October dieses Jahres unser Mitglied

Dr. G. de Chalmot,

General Manager of Willson Aluminium Co. in Holcomb's Rock (Virginien), im Alter von nur 29 Jahren gestorben ist. Man verdankt ihm eine Reihe werthvoller Untersuchungen über die pflanzenphysiologische Bedeutung der Pentosane; in den letzten Jahren lieferte er ferner Beiträge zur Chemie des Siliciums und der Metallsilicide.

Die Versammelten erheben sich von ihren Sitzen, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Chapman, A. G., London;
Bladgen, Dr. I. W., Darmstadt;
Gulewitsch, Prof. Dr. W. von, Charkow;
Gembicki, Dr. L., Halberstadt;
Lurie, M.,
Friedmann, W.,
Reis, F.,
Hadorff, K., } Strassburg i. E.;
Reinherz, O., Bradford;
Hale, W. J.,
Wheeler, A. S.,
Earle, R. B.,
Heimrod, G. W.,
Koch, W.,
Cohore, W. P., } Cambridge:
Gies, Dr. W. J., New York:
Jagt, H. A. C. van der, Scheveningen;
Lebret, I. M. C., Leur;
Kley, P. D. C., Delft;
Locker de Bruyne, W., Haag;

Berkemeyer, W., Rotterdam;
Iterson, G. van, } Delft;
Hollemann, M., }
Lonkhuizen, J. van, Amsterdam;
Six, Jhr. J. W., Karlsruhe;
Wolfes, Dr. O., Berlin;
Szeptycki, L. von, Charlottenburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Kepping, Dr. Paul, Assistent am III. Univ.-Lab., Wien IX, Garnisonegasse 10 (durch E. Lippmann und A. Fischer);
Spiess, Paul, Freiburg i. B., Karlstr. 48 (durch H. Kiliani und W. Autenrieth);
Moir, James, Aberdeen, Schottland, 62 Hamilton P. (durch F. R. Japp und T. S. Murray);
Mutzenbacher, Victor von, Rittmeister d. Res., Berlin NW., Roonstr. 1 (durch O. Piloty und O. Ruff);
Degener, Dr. Paul, Braunschweig, Radeklint 13 (durch P. Jacobson und F. Sachs);
Hasselt, J. F. B. van, Delft, Bacteriol. Inst. d. Polytechn. (durch S. Hoogewerff und L. Aronstein);
Manasse, Albert, Berlin W., Victoriastr. 34 (durch S. Gabriel und F. Sachs);
Tscherne, Dr. Rudolf, VIII, Tulpengasse 3, } Wien (durch
Altmann, Paul, I, Lobkowitzplatz 1, } I. Herzig
Wengraf, Paul, I, Lobkowitzplatz 1, } und
Theuer, Franz, III, Hauptstr. 65, } R. Weg-
Friedl, Arthur, II, Leopoldstr. 3, } scheider);
Soddy, Frederick, B. A., Oxford, 36 Wellington Sq. } (durch W. H.
Carpenter, Dr. H. C. H., Manchester, The Owens College } Perkin jun. und W. A. Bone);
Barchet, Eugen, Tübingen, Melanchthonstr. 31 (durch C. Bülow und O. Dimroth);
Auerbach, Ernst Berthold, Adolfstr. 13, } Kiel (durch
Berend, Prof. Dr. L., Niemannsweg 57, } H. Biltz und A.
Erlenmeyer, Albrecht, Gerhardtstr. 3, } Lüttringhaus);
Ackermann, Ernst, Westend-Charlottenburg, Ulmenstr. 11—13 (durch L. Gans und O. N. Witt);
Morgenroth, Dr. med. J., Assistent am kgl. Inst. f. exp. Therapie, Frankfurt a. M., Sandhoffstr. 44 (durch P. Ehrlich und F. Sachs);
Walter, W., Marburg, Chem. Lab. (durch Th. Zincke und R. Schenck);

Gordin, Dr. H. M., Ann Arbor, Mich. Univ. (durch M. Gomberg und P. C. Freer);
Berkeley, Dr. William N., San Juan Porto Rico
Kilgore, B. W., Raleigh, N. C., North Carolina, Dep. of. Agric.
Winston, Prof. Dr. J. H., Hampden Sidney, Virginia, Hampden Sidney Coll.
(durch E. Renouf und J. E. Gilpin);
Wolff, L. C., Keizersgracht 397
Raken, H. W. R., Marnixstr. 419
Tymstra, S., 2e, Jan Steenstr. 115
(durch A. Lobry de Bruyn u. H. W. Bakhuis Roozeboom);
Onnertz, Paul, Berlin N., Auguststr. 38 (durch S. Gabriel und J. Colman);
Sackur, Otto, Berlin W., Genthinerstr. 27 (durch F. Weigert und F. Sachs);
Böttger, Prof. Dr. H., Berlin NW., Lessingstr. 10 (durch S. Gabriel und R. Stelzner);
Stromeyer, Ludwig, Charlottenburg, Göthestr. 14 (durch C. Liebermann und R. Wolffenstein).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

815. Emerson, Benjamin Kendall. Geology of Old Hampshire County, Massachusetts. Washington 1898 (Monographs of the U. S. Geological Survey Vol. 29).
816. Spurr, Josiah Edward. Geology of the Aspen mining district, Colorado. With Atlas. Washington 1898 (Monographs of the U. S. Geological Survey Vol. 31).
817. Newberry, John Strong. The later extinct floras of North America. Washington 1898 (Monographs of the U. S. Geological Survey Vol. 35).
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrggbn. von F. B. Ahrens. IV. Bd. Heft 10: Ueber die Molekulargrösse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande: von W. Herz. Stuttgart 1899.
974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Lfrg. 18—23. Hamburg u. Leipzig 1899.
980. Löb, Walther. Leitfaden der praktischen Elektrolyse. Leipzig 1899.
981. Traube, Moritz. Gesammelte Abhandlungen. Berlin 1899.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

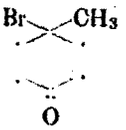
Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

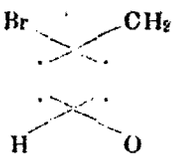
450. K. Auwers: Weitere Untersuchungen über die alkaliunlöslichen Phenolbromide.

(Eingegangen am 31. October.)

In einer zusammenfassenden Abhandlung[1]) habe ich vor ungefähr einem Jahre die Gründe dargelegt, welche meines Erachtens gegen das von Zincke für die alkaliunlöslichen Phenolbromide aufgestellte Schema



sprechen[2]). Gleichzeitig suchte ich darzuthun, dass die zahlreichen Umsetzungen jener Verbindungen verständlich werden, wenn man diese Körper als Abkömmlinge aromatischer Oxyde auffasst und ihnen die allgemeine Formel



ertheilt.

Weitere Untersuchungen haben neue Argumente gegen die Zincke'sche Formel erbracht. Namentlich die Beobachtungen, die an den Oxydationsproducten der Phenolbromide gemacht wurden[3]), sind mit jenem Schema nicht vereinbar, und ich glaube es daher als endgültig widerlegt betrachten zu dürfen.

Ich befinde mich damit insofern mit Zincke in Uebereinstimmung, als auch dieser Forscher in seinen letzten Veröffentlichungen[4]) nicht

---

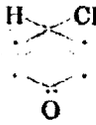
[1]) Ann. d. Chem. 301, 203.

[2]) Der Kürze halber soll im Folgenden nur von den Para-Verbindungen die Rede sein, doch gilt alles Gesagte in gleicher Weise für die analogen Orthoderivate.

[3]) Ueber diese Versuche wird in einem der nächsten Hefte berichtet werden.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 58, 441; 59, 228.

mehr unbedingt an seiner ursprünglichen Auffassung von jenen Körpern festhält, sondern sich mehr und mehr zu Gunsten des Symbols

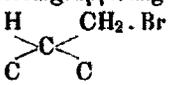


ausspricht.

Diese Formel ist auch von mir in Betracht gezogen worden, doch schien mir die Auffassung der fraglichen Körper als Oxyde den Vorzug zu verdienen.

Nimmt man in den Phenolbromiden eine Oxydbindung an, die durch Anlagerung der Elemente verschiedener Substanzen leicht gesprengt werden kann, so gelangt man, wie ich früher ausführlich dargelegt habe, zu einer Erklärung für die ausserordentliche Reactionsfähigkeit dieser Verbindungen gegenüber Wasser, Alkoholen, organischen Basen u. s. w. Die analogen Reactionen sind zum grossen Theil bei den Oxyden der Fettreihe bekannt, nur dass bei den aromatischen Körpern besondere, durch den Bau des Benzolmoleküls bedingte Nebenreactionen hinzutreten.

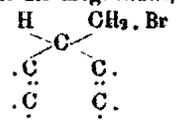
Nach der jetzt von Zincke vertretenen Formulirung muss entweder ein überraschend leichter directer Austausch des Halogenatoms in der Seitenkette gegen die Reste der oben genannten Reagentien erfolgen, eine Annahme, die nicht ernstlich in Betracht gezogen werden kann, oder in der Atomgruppirung



muss eine starke Neigung zur Abspaltung von Bromwasserstoff bestehen, welche schon bei leisen Anregungen erfolgt und dadurch die verschiedensten Additionsreactionen ermöglicht.

Nun sind allerdings erfahrungsgemäss tertiäre Wasserstoffatome durch besondere Beweglichkeit ausgezeichnet, aber die bisher in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen lassen doch eine derartige gesteigerte Reactionsfähigkeit, wie sie im vorliegenden Falle angenommen werden müsste, nicht vermuthen. Besonders die unter dem Einfluss von wässrigem Aceton und Alkoholen bei vielen Phenolbromiden augenblicklich in der Kälte erfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff bleibt eine überraschende Thatsache[1]).

[1]) Ausgeschlossen erscheint die Möglichkeit, dass der Atomcomplex



besonders leicht Bromwasserstoff abspaltet, freilich nicht, da neuerdings von verschiedenen Seiten, besonders von Henrich (diese Berichte 31, 2103; 32,

Indessen ist nicht zu verkennen, dass die jetzt von Zincke befürwortete Formel gegenüber der früher von ihm aufgestellten grosse Vorzüge bietet und ernstlich in Betracht zu ziehen ist. Ein grosser Theil der Einwände, die gegen die ältere Formel zu erheben waren, trifft für die neuere nicht zu. Dies gilt besonders für die Erklärung der einzelnen Bildungsweisen der Phenolbromide mit Hülfe der verschiedenen Formeln. Bei Benutzung der älteren Zincke'schen Formel war man gezwungen, vielfach wenig wahrscheinliche Zwischenreactionen anzunehmen; auch musste beispielsweise die Entstehung der Phenolbromide durch Bromirung von Phenolen auf einem wesentlich andersartigen Process zurückgeführt werden, als ihre Bildung bei der Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole. Dagegen konnte ich zeigen, dass sämmtliche Bildungsweisen der Phenolbromide einheitlich erklärt werden können durch primäre Bildung von Phenolen des Typus



die dann durch molekulare Umlagerung in die alkaliunlöslichen Verbindungen übergehen. Die jetzt von Zincke vertretene Formel leistet natürlich dasselbe, da sie ja nichts anderes, als die desmotrope Nebenform jener Phenole darstellt.

Wenn ich die Ausführungen Zincke's in seiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand recht verstehe, nimmt thatsächlich auch er jetzt bei allen Bildungsprocessen der Phenolbromide wie ich die intermediäre Entstehung der oben formulirten Phenole an.

Ferner verschwinden bei der neueren Zincke'schen Formel die Schwierigkeiten, welche die ältere bei der Formulirung der den Phenolbromiden entsprechenden Acetate bot, — ein Punkt, auf den in einer späteren Mittheilung ausführlicher eingegangen werden soll.

Es darf weiter nicht verschwiegen werden, dass gewisse Thatsachen mit dem jetzt von Zincke befürworteten Schema leichter in Einklang zu bringen sind, als mit der Oxydformel. So wurde beobachtet, dass die Phenolbromide bei andauerndem Erhitzen mit Phenylcyanat Urethane liefern, allerdings in schlechter Ausbeute. Wenn auch die Bildung dieser Urethane der Oxydformel nicht direct wider-

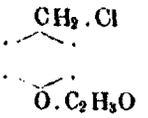
668), darauf hingewiesen worden ist, dass eine doppelte Bindung ähnlich wie ein negativer Substituent die Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen erhöhen kann, und in jener Atomgruppirung das tertiäre Wasserstoffatom sich unter dem Einfluss von zwei ungesättigten Bindungen befinden würde. Es soll daher versucht werden, ähnlich constituirte aliphatische Substanzen herzustellen und ihr chemisches Verhalten, besonders ihre Fähigkeit, Bromwasserstoff abzuspalten, zu prüfen.

spricht, so ist ihre Entstehung doch leichter verständlich, wenn man bei dieser Umsetzung die nach Zincke formulirten Ketone als Phenole reagiren lässt.

Aehnlich scheint es auf den ersten Blick mit der Einwirkung von Säureanhydriden auf die Phenolbromide zu stehen. Bekanntlich liefern diese Verbindungen beim Kochen beispielsweise mit Essigsäureanhydrid Acetate von dem allgemeinen Schema



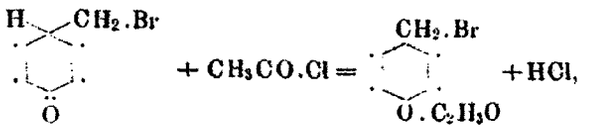
Auch diese Reaction leuchtet ohne Weiteres ein, wenn man sich jene Ketone als Phenole reagirend denkt. Es ist jedoch nicht zu vergessen, dass bei dieser Reaction gleichzeitig regelmässig unter den Reactionsproducten Halogenwasserstoff auftritt, die Reaction also nicht eine einfache Acetylirung eines Phenols darstellt. Bei den entsprechenden Chlorverbindungen erreicht die Abspaltung von Chlorwasserstoff sogar mitunter einen derart hohen Betrag, dass es nicht gelingt, aus dem Reactionsgemisch die erwartete gechlorte Acetylverbindung



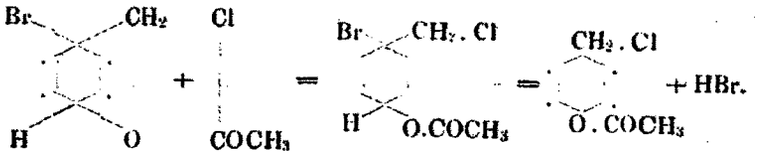
in reinem Zustand zu isoliren. Quantitative Versuche, die den Verlauf derartiger Reactionen aufklären sollen, sind bereits begonnen worden.

Auch die Reaction zwischen Phenolhaloïden und Säurehaloïden gehört hierher. Es hat sich nämlich neuerdings herausgestellt, dass, entgegen früheren Annahmen, auch Acetylchlorid und ähnliche Verbindungen auf die fraglichen Phenolderivate unter Bildung von Acylverbindungen einwirken. Die Leichtigkeit der Umsetzung ist bei den einzelnen Körpern verschieden: manche werden schon bei Zimmertemperatur fast vollständig acetylirt, andere müssen längere Zeit mit dem Säurehaloïd digerirt werden.

Bei normalem Verlauf könnte diese Reaction zur Entscheidung zwischen Keton- und Oxyd-Formel dienen, da sie bei geeigneter Auswahl der reagirenden Stoffe zu verschiedenen Endproducten führen müsste, je nachdem die eine oder die andere Formel richtig ist, z. B.:



oder

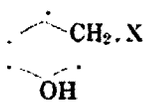


Der abgespaltene Halogenwasserstoff kann jedoch secundäre Reactionen bewirken, indem ein Halogen durch ein anderes verdrängt wird. Die bisherigen Versuche haben in der That fast regelmässig zu Gemischen geführt, und es bedarf der Anstellung einer grösseren Anzahl derartiger Versuche, die mit wechselnden Componenten und nach Möglichkeit quantitativ durchgeführt werden müssen, um bestimmte Schlüsse aus dieser Reaction ziehen zu können.

Auch in dieser Richtung sind Arbeiten im Gange.

Während die eben erwähnten Reactionen bis jetzt weder die eine noch die andere Formel ausschliessen, sind bei den Nitroverbindungen, die durch Umsetzung der Phenolbromide mit Silbernitrit entstehen, Beobachtungen gemacht worden, nach denen diese Substanzen kaum oxydartige Verbindungen sein können. Da auch diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, erwähne ich nur, dass diese Nitrokörper analog den von Hantzsch und Holleman untersuchten Phenylnitromethanen in zwei Modificationen zu existiren scheinen, von denen die eine durch Eisenchlorid gefärbt wird, die andere nicht. Diese Thatsache würde für das Vorhandensein der Gruppe $CH_2 . NO_2$ in diesen Verbindungen und damit gegen eine Oxydformel sprechen. Durch Reductionsversuche wird sich dies entscheiden lassen. Fraglich bleibt dabei noch, ob diese Nitrokörper und die Phenolbromide eine analoge Constitution besitzen, doch ist dies wahrscheinlich.

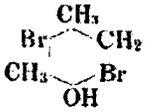
Abgesehen von diesen Einzelbeobachtungen ist jedoch inzwischen die Frage nach der Constitution der Phenolbromide durch das nähere Studium der in einer metaständigen Seitenkette halogenirten Phenole in ein neues Licht gerückt worden. Ich nahm früher an — und aus den Zincke'schen Mittheilungen schien dasselbe hervorzugehen —, dass, im Gegensatz zu den nicht existenzfähigen Ortho- und Para-Derivaten, die dem Schema



(X = Halogen) entsprechenden Verbindungen echte Phenole seien und in jeder Beziehung sich wie gewöhnliche Phenole verhalten. Dies trifft unzweifelhaft für viele derartige Substanzen zu; es hat sich aber her-

ausgestellt, dass auch bei solchen Körpern abnorme Erscheinungen auftreten können.

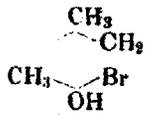
Besonders wichtig ist in dieser Beziehung die nähere Erforschung des vor einiger Zeit[1]) von mir kurz angekündigten isomeren Pseudocumenoltribromids gewesen. Es ist inzwischen mit Sicherheit festgestellt worden, dass dieses Bromid eine Metaverbindung ist, dem nicht wohl eine andere Formel als die folgende:



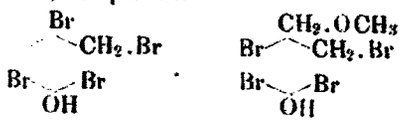
gegeben werden kann[2]).

Das gesammte chemische Verhalten des Körpers entspricht dieser Formel, doch löst er sich nicht in Alkalien auf, sondern wird von ihnen sofort unter Braunfärbung und Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt. Nur wenn man die Substanz in stark verdünntem Alkohol sehr fein vertheilt, entsteht bei Anwendung kleiner Mengen auf Zusatz von einem Tropfen Natronlauge eine klare Lösung, aus der sich jedoch sofort das alkaliunlösliche Zersetzungsproduct auszuscheiden beginnt.

Genau dasselbe Verhalten zeigt die um ein Bromatom ärmere Verbindung:



Weitere Untersuchungen haben gelehrt, dass es wesentlich von der Art der übrigen Substituenten abhängt, ob ein Meta-Phenolbromid löslich oder unlöslich in Alkalien ist. Nach den bisherigen Versuchen sind diejenigen Verbindungen am empfindlichsten gegen Alkali, welche in Para-Stellung zum Phenolhydroxyl, also in Ortho-Stellung zur CH_2Br-Gruppe ein Methyl enthalten, wie die beiden erwähnten Substanzen. Befindet sich dagegen an dieser Stelle ein negativer Substituent, etwa ein Bromatom, oder ist in das parastündige Methyl eine negative Gruppe, etwa OH oder OCH_3, eingetreten, so sind die betreffenden Substanzen klar in Alkali löslich; Körper wie



und ähnliche, unterscheiden sich bei flüchtiger Prüfung in nichts von gewöhnlichen Phenolen.

[1]) Diese Berichte 32, 17.

[2]) Die Untersuchung wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte mitgetheilt werden.

Im Einzelnen weisen die Meta-Phenolbromide recht verschiedene Grade der Beständigkeit gegen Alkali auf. Manche, wie die oben angeführten, werden augenblicklich zerstört, andere lösen sich in gewöhnlicher verdünnter Natronlauge fast klar auf, doch nach wenigen Secunden trübt sich die Lösung und die Zersetzung beginnt. Bei anderen tritt diese Erscheinung später ein, und die beständigsten endlich setzen sich erst bei längerem Stehen mit dem Alkali vollständig um. In vielen Fällen sind die Reactionsproducte amorphe, hochschmelzende Substanzen, die wohl durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff und Polymerisirung der gebildeten Reste entstanden sind. Genauer erforscht sind diese Körper noch nicht.

Abgesehen von diesen Unterschieden Alkalien gegenüber, verhalten sich nach den bisherigen Versuchen die verschiedensten Meta-Phenolbromide gleich: in allen lässt sich das Bromatom der Seitenkette in normaler Weise gegen die Reste von Alkoholen, Wasser, organischen Säuren u. s. w. austauschen, doch muss bei all' diesen Reactionen längere Zeit, d. h. mehrere Stunden, gekocht werden; keine dieser Verbindungen besitzt auch nur entfernt die Reactionsfähigkeit der Ortho- und Para-Phenolbromide.

Daraus geht meines Erachtens hervor, dass alle Meta-Phenolbromide echte Phenole sind, deren graduell verschiedene Empfindlichkeit gegen Alkalien lediglich durch Art und Stellung der übrigen Substituenten, nicht aber durch eine verschiedene Constitution bedingt wird.

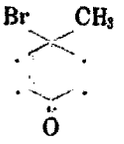
Sind aber die alkaliunlöslichen Meta-Phenolbromide Phenole, dann drängt sich die Frage auf, ob dies nicht auch für die Ortho- und Para-Verbindungen gilt, die Substanzen des Typus



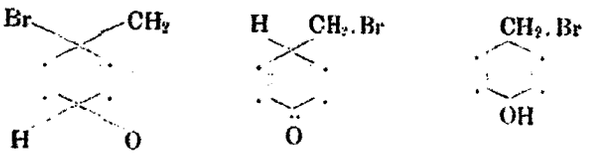
also nicht nur, wie bisher angenommen, Zwischenproducte, sondern Endproducte sind, die ihre eigenthümliche Reactionsfähigkeit der räumlichen Anordnung ihrer Atome im Molekül verdanken. Die Unlöslichkeit dieser Phenole in Alkalien wäre dann ebenso wie bei verschiedenen Metaderivaten darauf zurückzuführen, dass bei beginnender Auflösung sofort Abspaltung von Halogenwasserstoff eintritt. Die zahlreichen Umsetzungen der Ortho- und Meta-Phenolbromide würden ähnlich wie bei Benutzung der neueren Zincke'schen Ketonformel durch die Annahme erklärt werden, dass diese Verbindungen eine grosse Neigung zur Abspaltung von Bromwasserstoff besitzen und darauf die verschiedenen Stoffe sich an die entstandenen Oxyde oder Methylenchinone anlagern.

Auf die neueren Untersuchungen Zincke's (a. a. O.), die an ziemlich complicirten Verbindungen angestellt sind, kann ich noch nicht eingehen, da das zu ihrer Beurtheilung und Verwerthung nöthige experimentelle Material von Zincke leider noch nicht veröffentlicht worden ist. Nur sei erwähnt, dass einzelne von Zincke beobachtete Reactionen principiell neu und ohne Analogie in den niederen Reihen zu sein scheinen.

Die Frage nach der Constitution der reactionsfähigen Phenolbromide steht somit zur Zeit so, dass nach meinem Dafürhalten das ältere Zincke'sche Schema:

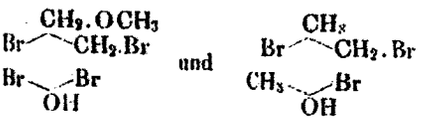


nicht mehr in Betracht kommt, zwischen den drei Symbolen



aber vorläufig eine Entscheidung nicht möglich ist. Nach neueren Erfahrungen wird voraussichtlich zwischen den letzten beiden Formeln eine sichere Wahl auf chemischem Wege überhaupt nur dann zu treffen sein, wenn es gelingt, einzelne dieser Verbindungen in den beiden desmotropen Formen zu isoliren und ihr Verhalten zu vergleichen. Wie weit physikalisch-chemische Methoden zur Constitutionsbestimmung in diesem Fall verwerthbar sein würden, ist fraglich, da derartige Verbindungen noch nicht nach dieser Richtung hin untersucht worden sind.

Wahrscheinlich wird freilich keines unserer heutigen Formelbilder im Stande sein, das gesammte chemische Verhalten der Phenolbromide zum klaren Ausdruck zu bringen, gerade so wie beispielsweise die beiden Formeln:



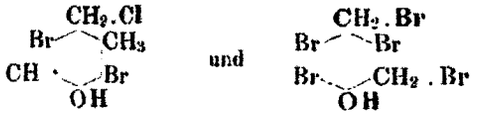
nicht erkennen lassen, dass die erstere Substanz sich wie ein echtes Phenol in verdünnten Laugen löst, die letztere dagegen momentan von Alkalien zerstört wird. Der Kern dieser Untersuchungen liegt darum nicht in der Aufstellung eines bestimmten Formelbildes, son-

dern in der Feststellung der Thatsache, dass Verbindungen, die aus ortho- und para-methylirten Phenolen durch Eintritt bestimmter negativer Substituenten in die Seitenketten entstehen, eine charakteristische Reactionsfähigkeit besitzen, die nach den bisherigen Erfahrungen nicht vorauszusehen war und nach unseren heutigen Anschauungen auf stereochemische Gründe zurückzuführen ist.

Die Natur dieser negativen Substituenten festzustellen und den Einfluss zu ermitteln, den, wie schon jetzt ersichtlich, in hohem Maasse die übrigen, am Kern haftenden Substituenten auf das chemische Verhalten dieser Verbindungen ausüben, wird die Aufgabe weiterer Forschung sein.

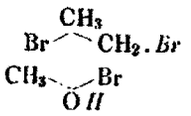
Derartige Arbeiten sind im hiesigen Laboratorium im Gange; einen Theil der Untersuchungen, die in den letzten Semestern ausgeführt worden sind, veröffentliche ich in den folgenden Mittheilungen.

Um viel Raum beanspruchende Formeln und lange Namen zu vermeiden, werde ich in diesen Arbeiten sämmtliche Phenolbromide als Phenole formuliren und durch den Druck andeuten, zu welcher Gruppe die einzelnen Verbindungen gehören. In den reactionsfähigen Ortho- und Para-Phenolhaloïden sind die leicht abspaltbaren Halogenatome und das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch fetten Druck hervorgehoben, um zu kennzeichnen, dass diese Elemente leicht in Form von Halogenwasserstoff abgespalten werden. So zeigen beispielsweise die Formeln



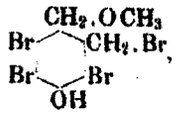
an, dass die erstere Verbindung ein besonders reactionsfähiges Chloratom, die letztere zwei solche Bromatome besitzt.

Dagegen soll durch cursiven Druck angedeutet werden, dass das betreffende Phenolhaloïd zwar unter dem Einfluss von Alkalien leicht Halogenwasserstoff verliert, aber nicht zu der Klasse der abnorm reactionsfähigen Verbindungen gehört. Demnach wäre z. B. die Constitution des isomeren Pseudocumenoltribromids durch das Symbol



wiederzugeben.

Eine Formel endlich, in der die Halogenatome der Seitenkette gewöhnlichen Druck aufweisen, wie z. B.



zeigt an, dass die Verbindung sich wie ein gewöhnliches Phenol verhält, d. h. sich klar in Alkali löst und erst allmählich in dieser Lösung Halogenwasserstoff verliert.

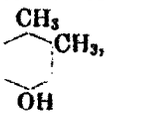
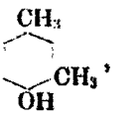
In gleicher Weise sind auch die verschiedenen Acetylverbindungen und andere Derivate, die in abnorm reactionsfähigem und gewöhnlichem Zustande vorkommen können, durch den Druck unterschieden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

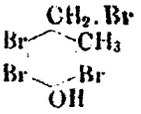
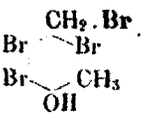
---

451. K. Auwers: Ueber Phenolbromide aus as. *o*-Xylenol und as. *m*-Xylenol.

(Eingegangen am 31. October.)

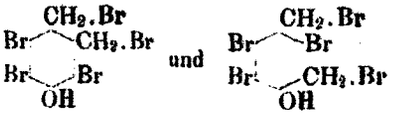
Meine bisher mitgetheilten Untersuchungen über Phenolbromide beziehen sich fast ausschliesslich auf solche Verbindungen, welche nur ein leicht bewegliches Bromatom besitzen. Um zu prüfen, ob die an diesen Substanzen festgestellten Gesetzmässigkeiten auch für höher bromirte Phenolderivate ihre Gültigkeit behalten, schien es zweckmässig, die Bromirungsproducte des as. *o*-Xylenols,  , und des as. *m*-Xylenols,  , einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, da in dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen charakteristische Unterschiede zu erwarten waren.

Lässt man auf die normalen Trisubstitutionsproducte der beiden Phenole weiter Brom einwirken, so sollen nach der Regel, dass paraständige Methylgruppen zuerst bromirt werden, die isomeren Tetrabromide

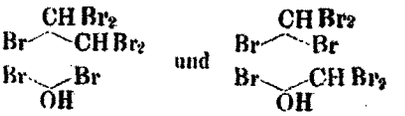
 und 

entstehen.

Bei Fortsetzung der Bromirung ist es zunächst fraglich, ob die in erster Linie angegriffene Methylgruppe weiter bromirt wird, oder ob die Bromatome sich gleichmässig auf die Seitenketten vertheilen. Nach Analogien war Letzteres zu erwarten, und die Versuche haben, wie vorweg bemerkt sein möge, ergeben, dass in der That diese Annahme zutrifft. Demnach musste die verstärkte Bromirung zur Bildung der isomeren Pentabromide



führen, denen sich die Heptabromide



anschliessen würden.

Nach der Regel, dass nur solche Bromatome, die sich in einer ortho- oder para-ständigen Methylgruppe befinden, durch besondere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind, sollen die beiden Tetrabromide sich gleich verhalten, d. h. bei Umsetzungen, z. B. mit Alkoholen oder Wasser, ein Bromatom leicht abspalten. Bei den Pentabromiden sollen dagegen die Unterschiede beginnen, denn wie die Formeln andeuten, besitzt das Derivat des *o*-Xylenols gleichfalls nur ein leicht bewegliches Bromatom, während die Meta-Verbindung zwei enthält. Verstärkt endlich soll der Unterschied in den siebenfach bromirten Körpern auftreten: die Ortho-Verbindung soll zwei, das Meta-Derivat vier besonders reactionsfähige Bromatome enthalten.

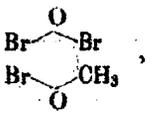
Soweit die Versuche durchgeführt worden sind, haben sie die Voraussicht durchaus bestätigt.

Ueber das bei 173° schmelzende Tetrabromderivat des as. o-Xylenols, dem man, wenn man es als Phenol auffasst, die Benennung Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylbromid ertheilen kann, habe ich bereits gemeinsam mit H. van de Rovaart[1]) berichtet. Die Verbindung ist dem Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 126° durchaus analog und daraus ergiebt sich die obige Constitutionsformel.

Auch das isomere Metaderivat vom Schmp. 135—136° ist schon früher von mir, zusammen mit G. Frhr. v. Campenhausen[2]) und E. Ziegler[3]), dargestellt und untersucht worden. In seinem Verhalten gleicht es in allen Stücken der Ortho-Verbindung; dass sich das leicht bewegliche Bromatom in der paraständigen, nicht in

[1]) Ann. d. Chem. 302, 99.
[2]) Diese Berichte 29, 1129. [3]) Diese Berichte 29, 2348.

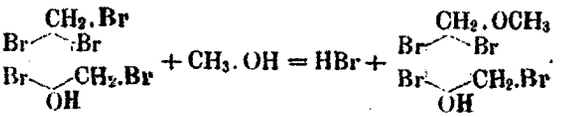
der orthoständigen Methylgruppe befindet, geht aus der Oxydirbarkeit seiner Umwandlungsproducte zu Tribromtoluchinon,



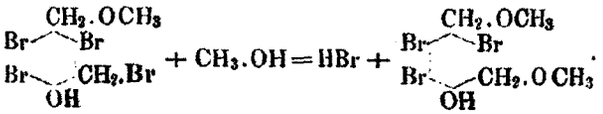
hervor. Als Phenol würde es als Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylbromid zu bezeichnen sein.

Von den beiden Pentabromiden ist die Meta-Verbindung, deren Schmp. bei 172° liegt, gleichfalls schon seit längerer Zeit bekannt. Der Körper wurde zuerst in geringer Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des *m*-Xylenoltetrabromids von mir und meinen Mitarbeitern (a. a. O.) gewonnen und durch Umwandlung in einige Derivate charakterisirt. Später zeigten Zincke[1]) und Tripp[2]), dass dieser Körper in guter Ausbeute durch Erhitzen des Tribrom-*m*-xylenols mit Brom im Rohr auf 100° erhalten wird, und stellten eine Reihe von Umwandlungsproducten dar. Im Anschluss an diese Arbeit habe ich gemeinsam mit Hrn. W. Hampe die Untersuchung des Pentabromids wieder aufgenommen, deren wesentliche Ergebnisse im Folgenden kurz mitgetheilt werden sollen.

Schon früher war festgestellt worden, dass das Pentabromid durch Kochen mit Alkoholen leicht zwei Bromatome gegen Alkoxylgruppen austauscht. Man kann annehmen, dass bei dieser Reaction zunächst das Bromatom der paraständigen Seitenkette mit dem Wasserstoffatom des Hydroxyls als Bromwasserstoff austritt, indem sich gleichzeitig ein Molekül Alkohol anlagert, z. B.:



Die entstandene Verbindung enthält aber, wie aus der Formel ersichtlich ist, noch ein bewegliches Bromatom in der orthoständigen Seitenkette, die Reaction muss also weiter gehen und zur Bildung eines Dimethoxyderivates führen:

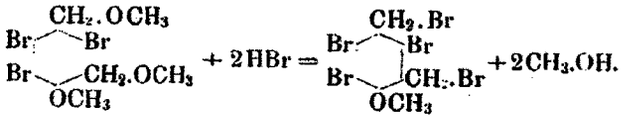


Während Phenolbromide mit einem reactionsfähigen Bromatom schon in der Kälte von Alkoholen augenblicklich in alkalilösliche

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 174.
[2]) Inaug.-Dissertat. Marburg 1897.

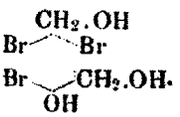
Verbindungen umgewandelt zu werden pflegen, nimmt die Reaction bei dem Xylenolpentabromid etwas längere Zeit in Anspruch. Man muss, je nach der Menge in Arbeit genommener Substanz, mehrere Minuten oder länger mit Alkohol kochen, um alles Pentabromid umzusetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Reaction schlecht durchführen, da das Pentabromid in kalten Alkoholen schwer löslich ist und daher nur wenig angegriffen wird, wenn man nicht sehr grosse Mengen Flüssigkeit anwendet.

Als Phenole lassen sich diese mit Alkoholen erhaltenen Producte in Ester und Aether überführen. Behandelt man diese Verbindungen mit Bromwasserstoff, so werden die alkoholischen Gruppen durch Bromatome ersetzt. Beispielsweise entsteht aus dem Trimethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenglykols sofort der Methyläther des Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenbromids, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur in die essigsaure Lösung des Trimethyläthers Bromwasserstoffgas einleitet:



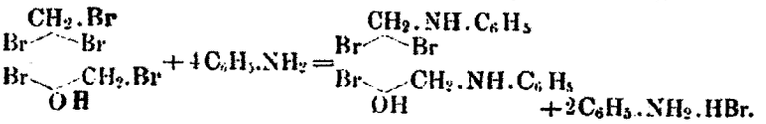
Diese leichte Spaltbarkeit ist für derartige bromreiche Aether, wie bereits früher gelegentlich erwähnt wurde, charakteristisch.

Ebenso glatt wie mit Alkoholen, setzt sich das Pentabromid mit wässrigem Aceton um. In der Hitze ist die Reaction nach wenigen Minuten beendigt, in der Kälte verläuft die Einwirkung langsamer; z. B. dauerte es bei Anwendung von 5 g Pentabromid 3—4 Stunden, bis Alles alkalilöslich geworden war. Das Einwirkungsproduct ist das Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenglykol.



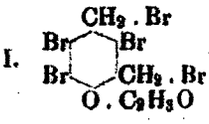
Seine Bildung beweist, dass sich die beiden reactionsfähigen Bromatome des Pentabromids in zwei verschiedenen Seitenketten befinden, da im anderen Falle ein Aldehyd hätte entstehen müssen.

Augenblicklich werden die beiden beweglichen Bromatome des Pentabromids herausgenommen, wenn man zu einer benzolischen Lösung von einem Mol.-Gew. der Verbindung zwei oder mehr Mol.-Gew. einer organischen Base — Anilin, Piperidin — fügt:

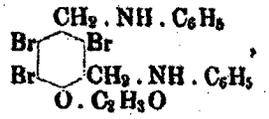


Das Pentabromid verhält sich bei dieser Reaction ganz analog dem Pseudocumenoltribromid und ähnlichen Verbindungen, nur dass zwei Bromatome statt eines austreten.

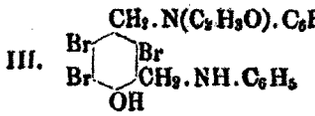
Eigenthümliche Beobachtungen wurden gemacht, als an Stelle des freien Pentabromids seine unten zu besprechende Acetylverbindung (Formel I) mit Basen behandelt wurden. Bei der Einwirkung von Anilin auf dieses Acetat entstand nämlich eine Verbindung, deren empirische Zusammensetzung, wie erwartet, der Formel II entsprach, die aber löslich in wässrigem Alkali war und



I.



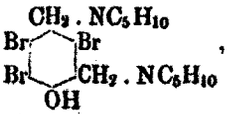
II.



III.

auch durch kochendes Alkali nicht verändert wurde. Man musste daher annehmen, dass bei der Reaction die Acetylgruppe von dem Phenolsauerstoff losgelöst und in einen der Anilinreste eingetreten sei, dem Körper also etwa die Formel III zukomme.

Das Verhalten der fünffach gebromten Acetylverbindung gegen Piperidin bestätigte diese Vermuthung, denn es entstand durch Umsetzung beider Substanzen dasselbe alkalilösliche Dipiperidoderivat,

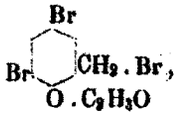


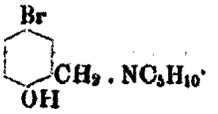
welches aus dem freien Pentabromid und Piperidin gewonnen wird. Es war also gleichfalls die Acetylgruppe abgespalten worden, die jedoch in diesem Fall nicht an eine andere Stelle des Moleküls treten konnte, da die basischen Reste keine leicht acetylirbaren Wasserstoffe enthielten.

Diese Thatsachen erinnern an eine analoge Beobachtung, die vor einiger Zeit Büttner und ich[1]) gemacht haben. Es gelang nämlich trotz Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln nicht, die Verbindung der Formel IV in dies entsprechende Piperidinderivat

[1]) Ann. d. Chem. 302, 150.

überzuführen, vielmehr entstand regelmässig unter Abspaltung der Acetylgruppe das freie Phenol (Formel V):

IV. 

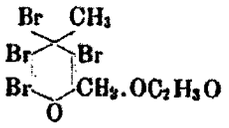
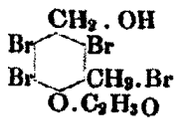
V. 

Auffallend ist ferner, dass die oben erwähnte monoacetylirte Dianilidverbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht, wie zu erwarten war, ein Triacetat, sondern nur ein Diacetat lieferte. Dieses Diacetat war unlöslich in Alkalien und wurde durch Digeriren mit alkoholischen Laugen leicht in das ursprüngliche Monoacetat zurückverwandelt. Die zweite Acetylgruppe war also an den Phenolwasserstoff, nicht in den noch vorhandenen Anilinrest getreten, während im Allgemeinen die Regel gilt, dass basische Gruppen leichter acetylirt werden, als Phenolhydroxyle.

Da es sich bei diesen Reactionen um orthoständige Gruppen handelt, so liegt es nahe, die besprochenen auffallenden Erscheinungen auf den Einfluss räumlicher Verhältnisse zurückzuführen, und es lohnt vielleicht, einige weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen.

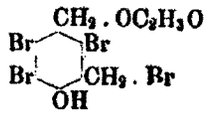
Ausführlich, jedoch noch nicht abschliessend, habe ich mit Hrn. Hampe die mannigfachen Acetylverbindungen studirt, die sich aus dem Pentabromid gewinnen lassen, da ihr chemisches Verhalten manches Eigenthümliche bietet.

Durch Wechselwirkung äquimolekularer Mengen von Pentabromid und Silber- oder Kalium-Acetat haben **Zincke** und **Tripp** in sehr schlechter Ausbeute ein **alkaliunlösliches Monoacetat** vom Schmp. 148—152° erhalten, für das **Zincke** seinerzeit die Wahl zwischen den Formeln

 und 

offen liess.

Nachdem sich **Zincke**[1]) neuerdings meiner Ansicht, dass die alkaliunlöslichen Acetate den Phenolbromiden analog constituirt sind, angeschlossen hat, sind beide Formeln fallen zu lassen. Da die Halogenatome in paraständigen Seitenketten am reactionsfähigsten zu sein scheinen, kann man dem Acetat mit Vorbehalt die Formel

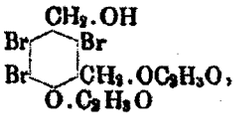


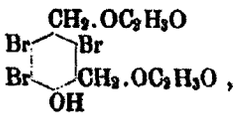
[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 59, 243.

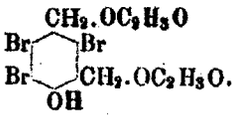
ertheilen. Auf eine weitere Untersuchung der Verbindung musste leider verzichtet werden, da auch wir sie nur in sehr geringen Mengen erhalten konnten. Auch wenn man nur ein Mol.-Gew. Silber- oder Natrium-Acetat anwendet, wird bei der Reaction doch auch das zweite seitenständige Bromatom angegriffen, und man bekommt in Folge dessen ein schwer zu trennendes Gemisch von Diacetat, Monoacetat und unverändertem Pentabromid.

Um so leichter lässt sich das bei 172° schmelzende Diacetat gewinnen, das bereits von Ziegler und mir[1]) durch Einwirkung von überschüssigem Natriumacetat auf das Pentabromid dargestellt worden ist. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man das oben erwähnte Oxyglykol längere Zeit mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt.

Die von Tripp dem Körper ertheilte Formel I kann nicht in Betracht kommen; es handelt sich vielmehr nur darum, ob die Substanz eine gewöhnliche Diacetylverbindung des Tribromoxyxylylenglykols von der Formel II ist, oder ob in ihr ein den Phenolbromiden analoges, reactionsfähiges Acetat (Formel III) vorliegt. Das Ver-

I. 

II. 

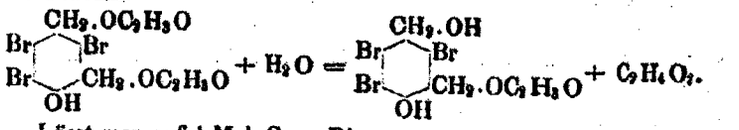
III. 

halten der Verbindung gegen Alkali und Alkohole spricht für die erstere Annahme, denn in fein vertheiltem Zustand löst sie sich glatt in stark verdünntem Alkali auf und wird durch kurzes Kochen mit Alkoholen nicht verändert.

Allerdings wird die Substanz beim Auflösen in Alkalien sofort verseift; auch gelingt es durch längere Einwirkung von wässrigem Aceton in der Kälte einen Essigsäurerest aus ihr abzuspalten. Indessen widerspricht dies nicht der Annahme, dass der Körper eine normale Diacetylverbindung ist. Dass der zweite Essigsäurerest haften bleibt, ist im Einklang mit Beobachtungen, denen zu Folge Acetylverbindungen von bromirten o-Oxyalkoholen erheblich beständiger als die betreffenden Paraverbindungen sind. Die Ein-

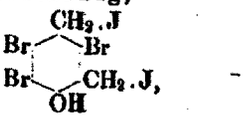
[1]) Diese Berichte 29, 2354.

wirkung von Wasser auf das Diacetat entspricht somit wahrscheinlich dem Schema:



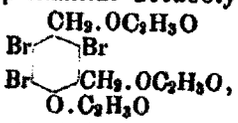
Lässt man auf 1 Mol.-Gew. Diacetat genau 1 Mol.-Gew. Natron in verdünnter, wässrig-alkoholischer Lösung einwirken, so wird gleichfalls ein Mol.-Gew. Essigsäure abgespalten; der entstandene Körper besitzt jedoch gänzlich andere Eigenschaften, als das zuvor erwähnte Product, mit dem er vielleicht isomer ist. Da die beiden Verbindungen schwierig in grösserer Menge völlig rein zu beschaffen sind, so konnten sie bis jetzt noch nicht genügend untersucht werden; die Frage nach ihrer Constitution bleibt daher vorläufig noch offen; auch ihre empirische Zusammensetzung bedarf noch sicherer Feststellung.

Durch Bromwasserstoff wird die Diacetylverbindung in der Kälte wie in der Wärme in das Pentabromid zurückverwandelt. Wendet man statt dessen Jodwasserstoff an, so entsteht eine dem Bromid vollkommen analoge Jodverbindung,



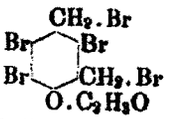
die leicht ihre beiden Jodatome gegen andere Elemente und Radicale austauscht.

Kochendes Essigsäureanhydrid wandelt das Diacetat in die schon von Zincke und Tripp erhaltene Triacetylverbindung,



um, über deren Constitution kein Zweifel sein kann. Bequemer gewinnt man diese Verbindung direct aus dem Pentabromid, indem man dieses mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht.

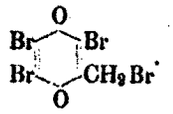
Endlich ist noch die fünffach gebromte Acetylverbindung zu erwähnen, die Zincke durch Erhitzen des Pentabromids allein mit Essigsäureanhydrid erhielt. Nach Analogien kommt dem Körper die Formel

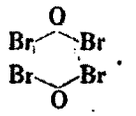


zu, die ihm auch Zincke beilegt. Besonders bewiesen wurde diese Formel durch einen Reductionsversuch, bei dem glatt die Acetylverbindung des gewöhnlichen Tribrom-*m*-xylenols entstand.

Nicht vereinbar mit jener Formel war dagegen die Angabe von Zincke, dass der Körper beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat nicht ein Triacetat, sondern das oben besprochene Diacetat liefern sollte. Wiederholungen dieses Versuches haben indessen ergeben, dass jene Angabe auf einem Irrthum beruht. Wie die oben gegebenen Formeln es erwarten lassen, liefert thatsächlich die fünffach bromirte Acetylverbindung das auf anderem Wege gewonnene Triacetat und nicht das Diacetat; man muss nur das Kochen mit Natriumacetat und Eisessig mehrere Stunden fortsetzen, da die Umsetzung ziemlich langsam verläuft.

Nach früheren Erfahrungen werden bromreiche Phenolderivate durch Salpetersäure in der Regel in Chinone übergeführt, eine Reaction, die vielfach zu Constitutionsbestimmungen benutzt werden kann. Auch das Pentabromid des *m*-Xylenols wird durch Salpetersäure zu einem Chinon oxydirt. Erwartet wurde ein vierfach bromirtes Toluchinon von der Formel I. Dieser Körper konnte jedoch niemals aus dem Pentabromid gewonnen werden, vielmehr führte die Reaction regelmässig zur Bildung von Bromanil (Formel II).

I. 

II. 

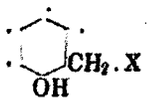
Dagegen entsteht das erwähnte Toluchinonderivat, wenn an Stelle des Pentabromids das Diacetat oder der aus dieser Verbindung durch Behandlung mit einem Aequivalent Alkali entstehende, einfach acetylirte Körper mit Salpetersäure digerirt wird. Hierbei findet neben der Oxydation gleichzeitig ein Austausch eines Essigsäurerestes durch Brom statt; die Reaction ist somit ziemlich complicirt, und die Ausbeuten an dem Chinon sind in Folge dessen mässig. Beweisend für die Constitution des Chinons ist, dass es durch Zinkstaub und Eisessig mit grösster Leichtigkeit in das bekannte Tribromtoluchinon verwandelt wird.

Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure können vielfach Chinone zu den betreffenden Hydrochinonen reducirt werden. Diese Reaction wurde auf das Tetrabromtoluchinon angewendet, in der Erwartung, dass hierbei ein alkaliunlösliches Phenolbromid von der Formel



entstehen würde. Auffallenderweise löste sich aber das erhaltene Reductionsproduct glatt in Alkali auf, obwohl es nach den Analysen die erwartete Zusammensetzung besass. Leider musste die Untersuchung

dieser Verbindung wegen Mangels an Material vorläufig abgebrochen werden. Es bleibt daher noch fraglich, ob jenem Körper wirklich die obige Formel zukommt. Sollte sich dies bestätigen, so würde damit erwiesen sein, dass entgegen der allgemeinen Regel auch Verbindungen von dem Typus

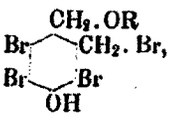


unter Umständen den Charakter gewöhnlicher Phenole besitzen können.

Das isomere Pentabromid des as. *o*-Xylenols ist noch nicht beschrieben worden, Dargestellt wurde die Verbindung zuerst von Hrn. van de Rovaart; die Untersuchung ihrer Umwandlungsproducte wurde anfänglich von dem genannten Herrn und Hrn. W. Wolff, später in umfassender Weise von Hrn. R. Frhr. v. Erggelet durchgeführt.

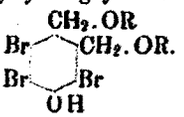
Das neue Pentabromid schmilzt bei 149 — 150°. Es wird wie die isomere Verbindung durch Erhitzen des dreifach bromirten Stammphenols mit überschüssigem Brom im Rohr gewonnen. Seine Bildung erfolgt jedoch wesentlich schwieriger, denn statt auf 100° muss man auf 130° erhitzen, um gute Ausbeuten zu erzielen, ein neuer Beweis dafür, dass metaständige Methylgruppen schwieriger bromirt werden, als orthoständige.

Wie zu erwarten war, besitzt dieses Pentabromid im Gegensatz zu dem isomeren nur ein leicht bewegliches Bromatom. So entstehen aus ihm bei kurzem Kochen mit Alkoholen Verbindungen von dem Schema



die echte Phenole sind, sich glatt in verdünnten Alkalien lösen, jedoch in dieser Lösung allmählich verändert werden, da das Alkali auf das seitenständige Brom einwirkt.

Kocht man das Pentabromid viele Stunden mit Alkoholen, oder besser, erhitzt man es im Rohr mit Alkoholen auf höhere Temperatur, dann wird auch das zweite seitenständige Bromatom gegen Alkoholreste ausgetauscht und es entstehen die Dialkyläther eines dreifach gebromten Oxy-xylylenglykols von der Formel



Alle diese Verbindungen werden von Bromwasserstoff leicht in das Pentabromid zurückverwandelt; ist aber auch das Wasserstoffatom

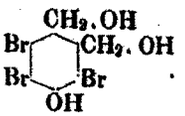
des Phenolhydroxyls substituirt, so entstehen bei der Einwirkung von Bromwasserstoff die entsprechenden Derivate des Pentabromids, beispielsweise aus dem Triäthyläther (Formel I) die Verbindung der Formel II:





Wässriges Aceton ersetzt gleichfalls zunächst nur ein Bromatom durch Hydroxyl unter Bildung eines Bromhydrins von der Formel III. Erst durch andauerndes Kochen mit Aceton und Wasser wird auch das zweite Bromatom der Seitenketten in gleicher Weise ersetzt; das Glykol (Formel IV) entsteht jedoch nur in sehr geringer Menge, da Nebenreactionen überwiegen.



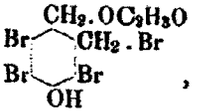


Dass das Bromhydrin schon durch Digestion mit Alkoholen ätherificirt, d. h. in Verbindungen des Typus V übergeführt wird, entspricht dem Verhalten analoger bromreicher Para-Phenolalkohole. Interessanter ist, dass das erwähnte Glykol bei gleiche Behandlung Dialkyläther (Formel VI) liefert, also in derartigen Bromproducten auch eine metaständige Carbinolgruppe ungewöhnlich leicht ätherificirbar ist.





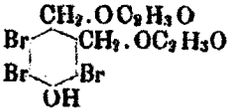
Während bei dem Pentabromid des *m*-Xylenols der glatte Austausch eines Bromatoms gegen den Rest der Essigsäure nicht gelingt, die Reaction vielmehr leicht bis zur Bildung eines Diacetats fortschreitet, erhält man umgekehrt aus der Ortho-Verbindung mit grösster Leichtigkeit das Monoacetat,



als Hauptproduct, auch wenn man das Pentabromid mit überschüssigem Natriumacetat kurze Zeit in Eisessig erhitzt.

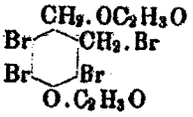
Dieses Monoacetat scheint ein normales Phenol zu sein, denn es löst sich glatt in Alkali und wird durch kurzes Kochen mit Alkohol nicht verändert; wenigstens konnte eine gegentheilige Angabe des Hrn. Wolff von Hrn. Frhr. v. Erggelet nicht bestätigt werden.

Merkwürdigerweise gelang es nicht, ein Diacetat von der Formel

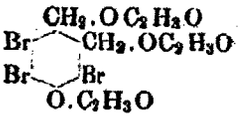


in reiner Form darzustellen, vielmehr entstanden bei allen dahin zielenden Versuchen schmierige Producte, die offenbar Gemische darstellten und nicht gereinigt werden konnten.

Dagegen bot die Gewinnung der beiden Verbindungen

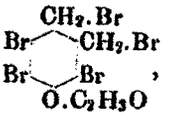


und



keine Schwierigkeiten.

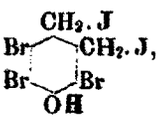
Kochendes Essigsäureanhydrid wandelt das Pentabromid wie analoge Verbindungen ohne Abspaltung von Brom in die Pentabrommonoacetylverbindung,



um, deren Constitution durch Reduction zur Acetylverbindung des Tribrom-*o*-xylenols sicher gestellt wurde.

Dass alle diese verschiedenen Acetate durch geeignete Behandlung mit Bromwasserstoff in das Pentabromid zurückverwandelt werden können, ist nach den Erfahrungen bei analogen Verbindungen selbstverständlich.

Da die alkaliunlöslichen Phenoljodide noch wenig untersucht sind, wurde das dem Pentabromid entsprechende Jodderivat, das Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenjodid,

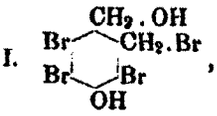


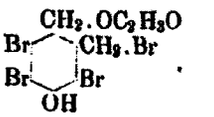
dargestellt und in einige Umwandlungsproducte übergeführt. Alle Verbindungen, welche durch Bromwasserstoff in das Pentabromid übergeführt werden, liefern mit gleicher oder noch grösserer Leichtigkeit jenes Jodid, wenn man Jodwasserstoff auf sie einwirken lässt.

Auch aus dem Pentabromid selbst kann man auf diese Weise das Jodid gewinnen.

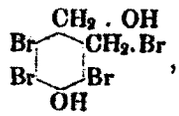
Dieses Jodid entspricht in seinem Verhalten gegen Alkalien, Alkohole, wässriges Aceton und andere Agentien auf das Genaueste dem Pentabromid. Von seinen beiden Jodatomen wird das eine äusserst leicht, das andere nur schwierig ausgetauscht. Die durch Ersatz eines Jodatoms entstandenen Verbindungen sind den betreffenden Bromderivaten analog, die durch doppelten Austausch hervorgegangenen Substanzen dagegen identisch mit den auf gleiche Weise dargestellten Umwandlungsproducten des Pentabromids.

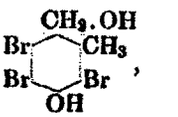
Chlorwasserstoff wirkt wesentlich schwächer, als die beiden anderen Halogenwasserstoffsäuren. Leitet man z. B. unter den gleichen Bedingungen in verdünnte essigsaure Lösungen des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins (Formel I) die drei Säuren gasförmig ein, so erzeugen Brom- und Jod-Wasserstoff das Pentabromid und das besprochene Dijodid; Salzsäure dagegen liefert kein entsprechendes Chlorid, sondern führt das Bromhydrin in den Essigsäureester von der Formel II über.

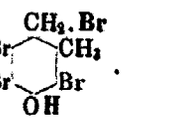
I. 

II. 

Weiter wurde eine Anzahl von Reductionsversuchen ausgeführt, um den Zusammenhang des von van de Rovaart und mir dargestellten Tetrabromids mit dem neuen Pentabromid zu erweisen. Die Umwandlung des Pentabromids und seiner Derivate in die entsprechenden Abkömmlinge des Tetrabromids gelingt leicht, wenn man zunächst das bewegliche Bromatom des Pentabromids durch irgend ein Radical ersetzt und dann das zweite seitenständige Bromatom durch Zinkstaub und Essigsäure herausnimmt. Auf diese Weise kann man z. B. das Bromhydrin (Formel III) in den Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol (Formel IV) überführen, der bei der Behandlung mit Bromwasserstoff das erwähnte Tetrabromid (Formel V) liefert. Umgekehrt wird das Tetrabromid durch Aceton und Wasser in den dreifach gebromten Alkohol verwandelt.

III. 

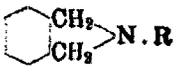
IV. 

V. 

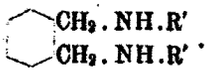
Diese partielle Reduction hochbromirter Phenole lässt sich in der angegebenen Weise regelmässig ausführen, wenn die in den Seitenketten befindlichen Bromatome verschiedene Reactionsfähigkeit besitzen, was bei Ortho-Meta- und Para-Meta-Verbindungen der Fall

ist. Man kann auf diesem Wege mitunter Constitutionsbestimmungen durchführen; ein Beispiel hierfür werde ich in einer späteren Mittheilung bringen.

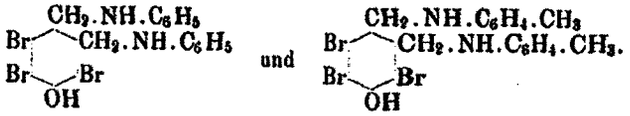
Während alle bisher besprochenen Umsetzungen des Pentabromids so verliefen, wie theoretisch vorauszusehen war, entsprach sein Verhalten gegen **aromatische Basen** nicht ganz den Erwartungen. Scholtz [1]) hat in einer Reihe von Abhandlungen gezeigt, dass *o*-Xylylenbromid bei der Einwirkung primärer aromatischer Amine Derivate des Dihydroisoindols von dem allgemeinen Schema



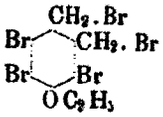
liefert; dass diese Ringbildung dagegen ausbleibt, wenn das Amin einen Substituenten in Orthostellung zur Amidogruppe besitzt. In diesem Falle entstehen zweiwerthige Basen des Typus



Nach diesen Erfahrungen war zu erwarten, dass das Pentabromid des as. *o*-Xylenols durch Anilin gleichfalls in ein Dihydroisoindolderivat übergeführt werden, mit *o*-Toluidin aber ein Ditoluidid liefern würde. Wider Erwarten entstanden aber in beiden Fällen zweiwerthige Basen, nämlich die Verbindungen



Da dieser abweichende Verlauf der Reaction durch die eigenthümliche Constitution des Pentabromids bedingt sein konnte, wurden die Versuche mit dem Aethyläther des Pentabromids, der sicher ein normales Derivat des *o*-Xylylenbromids von der Formel



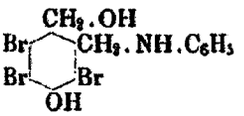
ist, wiederholt, jedoch mit demselben Ergebniss; denn auch in diesen Fällen wurde ebenso wie eine Ditoluido-, so auch eine Dianilido-Verbindung gebildet. Auch Ersatz des Anilins durch *p*-Toluidin änderte nichts an dem Verlauf der Reaction. Ebenso war es gleichgültig, ob in der Kälte oder in der Hitze, im offenen Gefäss oder im geschlossenen Rohr gearbeitet wurde.

---

[1]) Diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707.

Dabei ist allerdings zu bemerken, dass nur die mit *o*-Toluidin dargestellten Verbindungen in krystallisirter Form erhalten werden konnten, während die entsprechenden Anilin- und *p*-Toluidin-Derivate trotz aller Bemühungen amorphe Pulver blieben, die bei jedem Krystallisationsversuche verharzten. Die Umsetzung der bromirten Verbindungen mit diesen Basen verläuft also weniger glatt, und es ist nicht ausgeschlossen, dass die Reactionsproducte kleine Mengen der erwarteten Dihydroisoindolderivate enthielten; eine grössere Beimengung dieser Substanzen erscheint jedoch ausgeschlossen, da zahlreiche Analysen der nach Möglichkeit gereinigten Pulver ausnahmslos gut oder mit genügender Annäherung auf die Formeln von Dianilidoverbindungen stimmten.

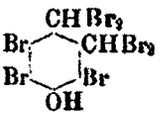
Auch auf Umwegen konnten jene Dihydroisoindole nicht erhalten werden. Beispielsweise versuchte man die leicht zugängliche und gut krystallisirende Verbindung



durch Abspaltung von Wasser in ein Dihydroisoindol zu verwandeln, jedoch erfolglos. Erhitzte man aber diese Substanz mit überschüssigem Anilin, so erhielt man dasselbe amorphe Dianilidoderivat, das durch directe Einwirkung von Anilin auf das Pentabromid entstand.

Wegen der mangelhaften Beschaffenheit der Präparate kann auf diese Versuche nicht viel Werth gelegt werden, und es ist nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Bedingungen doch die Bildung von Dihydroisoindolen gelingt; immerhin geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass das Pentabromid und seine Derivate wenig Neigung besitzen, mit Anilin und ähnlichen Basen solche Körper zu bilden, dass also die besprochene Ringschliessung voraussichtlich nicht nur von der Constitution der reagirenden Base, sondern auch durch die Substituenten des Bromids beeinflusst wird.

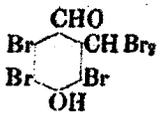
Von den beiden, eingangs erwähnten Heptabromiden kann die Orthoverbindung



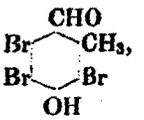
bequem und in ziemlich guter Ausbeute erhalten werden. Sie entsteht, wie Hr. van de Rovaart fand, wenn Tribrom-*o*-xylenol mit überschüssigem Brom im Rohr auf 175—190° erhitzt wird, und schmilzt bei 199°. Die Constitution dieses Körpers und seiner Umwandlungsproducte ist von Hrn. Burrows aufgeklärt worden.

In ihrem allgemeinen Verhalten gegen Alkalien, Alkohole, wässriges Aceton, Essigsäureanhydrid u. s. w. zeigt die Substanz den Charakter der alkaliunlöslichen Phenolbromide. So wird sie von wässrigem Alkali nicht gelöst, aber allmählich verändert. Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sie ohne Verlust von Brom in eine Acetylverbindung, die sich zum Tribromxylenolacetat reduciren lässt.

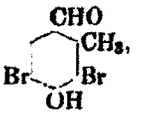
Charakteristisch für das Bromid ist, dass es von seinen sieben Bromatomen nur zwei leicht austauscht. Unter den hierbei entstehenden Verbindungen ist das Einwirkungsproduct von wässrigem Aceton das wichtigste, weil sich aus seinen Eigenschaften die Vertheilung der Bromatome im Molekül des Heptabromids ergiebt. Der betreffende Körper ist nämlich nicht ein Phenolglykol, sondern ein Phenolaldehyd, dem nur die Formel



zukommen kann, wonach er als ein Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd zu bezeichnen ist. Allerdings ist es nicht gelungen, die Aldehydnatur der Verbindung durch Darstellung eines Oxims, Phenylhydrazons oder Azins zu erweisen, aber erstens schliessen die Analysen einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser, der einem Glykol zukommen würde, aus, und zweitens lässt sich die Substanz zu dem dreifach gebromten Aldehyd,



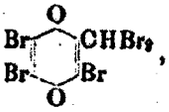
reduciren, der in normaler Weise ein Oxim liefert. Dass weder der dreifach, noch der fünffach gebromte Aldehyd durch alkalisches Kaliumpermanganat zu der entsprechenden Säure oxydirt werden können, ist eine Erscheinung, die nicht vereinzelt dasteht, sondern schon mehrfach bei *p*-Oxyaldehyden beobachtet worden ist. Bemerkt sei, dass im Gegensatz dazu, der entsprechende Dibromaldehyd,



durch Permanganat in alkalischer Lösung zur Säure oxydirt wird.

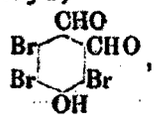
Dass sich in dem Pentabromaldehyd die Aldehydgruppe in Parastellung zum Hydroxyl befindet, ist zwar a priori nicht zu bezweifeln,

wurde aber durch Oxydation des Aldehyds mit Hülfe von Salpetersäure zu dem fünffach bromirten Toluchinon,



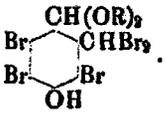
noch besonders festgestellt.

Auch das Vorhandensein einer $CHBr_2$-Gruppe in dem fünffach gebromten Aldehyd liess sich beweisen, denn durch längeres Kochen mit Kalkmilch konnte der ursprüngliche Aldehyd in einem dreifach bromirten Oxyphtalaldehyd,



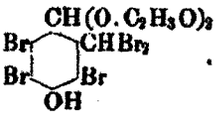
übergeführt werden.

Lässt man auf das Heptabromid statt wässrigen Acetons Alkohol einwirken, so entstehen die Acetale des fünffach gebromten Aldehyds von dem Schema:



Diese Acetale können auch durch Digeriren des Aldehyds mit Alkoholen auf dem Wasserbade gewonnen werden. Umgekehrt werden sie sehr leicht zum Aldehyd verseift, beispielsweise schon durch Auflösen in kalter starker Essigsäure.

Auch beim Aufkochen des Heptabromids mit Natriumacetat in Eisessig werden zwei Bromatome herausgenommen unter Bildung des Diacetats,

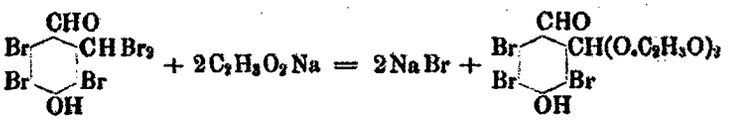


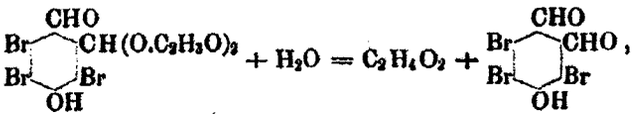
Kochendes Essigsäureanhydrid wandelt diese Verbindung in ein Triacetat um, das übrigens nicht aus dem Pentabromaldehyd gewonnen werden kann, denn wenn man diesen Körper mit Essigsäureanhydrid kocht, so wird nur das Hydroxyl acetylirt, eine Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Aldehydgruppe findet nicht statt.

Die Acetale und ebenso das Diacetat werden von Bromwasserstoff nicht, wie man hätte erwarten können, in das Heptabromid zurückverwandelt, sondern in den fünffach bromirten Aldehyd übergeführt. Dieser Aldehyd ist gegen Bromwasserstoff beständig, selbst wenn man ihn in heisser essigsaurer Lösung andauernd mit diesem Reagens behandelt.

Bei der Darstellung des oben erwähnten Tribromoxyphtalaldehyds wurde eine Beobachtung gemacht, die noch nicht aufgeklärt ist. Das Rohproduct der Einwirkung von Kalkmilch auf den Pentabromaldehyd besteht nämlich aus einem Gemisch zweier Körper, die bei 202° und 245—247° schmelzen und nach zahlreichen Analysen beide die Zusammensetzung eines Tribromoxyphtalaldehyds zu besitzen scheinen. Beide sind echte Phenole, denn sie werden aus ihren Lösungen in verdünnten Alkalien beim Ansäuern unverändert zurückgewonnen. Ebenso liefern sie beide mit Essigsäureanhydrid Monoacetylverbindungen, die durch Verseifung mit alkoholischem Kali in die ursprünglichen Substanzen zurückverwandelt werden.

Da die niedriger schmelzende Verbindung in grösserer Menge entsteht und durch Behandlung des Pentabromaldehyds mit Natriumacetat und Verseifung des entstandenen Diacetats ausschliesslich gewonnen wird:



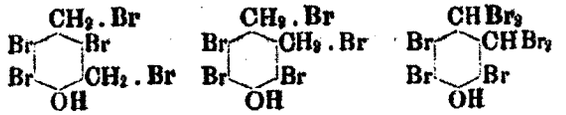


so darf man in ihr wohl den echten Tribromoxyphtalaldehyd erblicken. Die Natur der höher schmelzenden Substanz bleibt dagegen vorläufig noch dunkel.

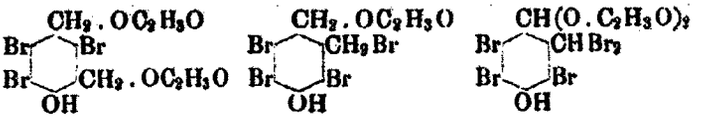
Das isomere Heptabromid des as. *m*-Xylenols fehlt noch. Einige vorläufige Versuche zu seiner Darstellung sind ungünstig verlaufen, und es ist daher für's Erste auf die Gewinnung dieser Substanz verzichtet worden, da nach dem eingehenden Studium der beiden Pentabromide und des *o*-Xylenolheptabromids eine weitere Ausdehnung der Untersuchung nach dieser Richtung hin nicht mehr nöthig erschien.

Aus der Gesammtheit der vorstehenden und früher gemachten Mittheilungen geht mit Sicherheit hervor, dass ein beliebig hoch bromirtes Phenolbromid so viel leicht bewegliche Bromatome besitzt, als sich in ihm Bromatome in ortho- oder para-ständigen Methylgruppen befinden. Nach dieser Regel kann man in jedem Fall voraussagen, was für Derivate bei der Umsetzung irgendwelcher Phenolbromide mit anderen chemischen Stoffen entstehen werden. Zur Erläuterung diene die nachstehende kleine Tabelle, in der die Producte zusammengestellt sind, welche entstehen, wenn man die beiden Xylenolpenta-

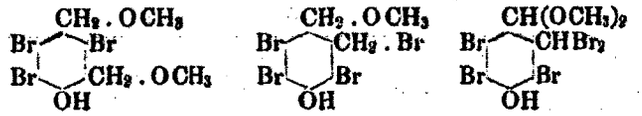
bromide und das Heptabromid kurze Zeit in der Hitze mit Natriumacetat, Methylalkohol und wässrigem Aceton behandelt:



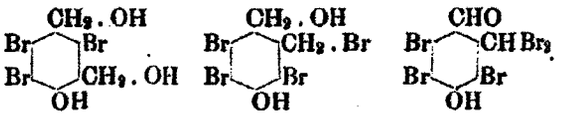
mit Natriumacetat:



mit Methylalkohol:



mit wässrigem Aceton:



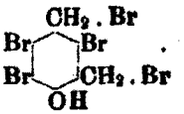
Die Beschreibung der in dieser Abhandlung besprochenen Verbindungen und Versuche findet sich in den folgenden drei Mittheilungen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

452. K. Auwers und W. Hampe: Ueber das Pentabromid des as. *m*-Xylenols.

(Eingegangen am 31. October.)

Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenbromid, 

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde nach der Vorschrift von Zincke und Tripp reines Tribrom-*m*-xylenol 10 Stunden mit der fünffachen Menge Brom im Rohr auf 100° erhitzt. Die Ausbeute an fast reinem Pentabromid, das für sämmtliche Versuche verwendet werden konnte, betrug ungefähr 90 pCt. der Theorie. Ganz rein wurde die Verbindung durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig ge-

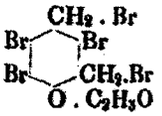
wonnen. Sie schmolz dann constant bei 172°; Tripp giebt 171—174° an.

0.1636 g Subst.: 0.1130 g CO_2, 0.0190 g H_2O.

$C_8H_5OBr_3$. Ber. C 18.57, H 0.97.
Gef. » 18.84, » 1.29.

Acetylverbindungen.

Nach Angabe von Zincke wird das Pentabromid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die fünffach gebromte Acetylverbindung



übergeführt, die denselben Schmelzpunkt wie das Bromid haben soll. Näher beschrieben ist die Verbindung noch nicht.

Wir erhielten diese Substanz durch einstündiges Kochen des Bromids mit Essigsäureanhydrid und fanden, dass der Schmelzpunkt etwas höher liegt, denn nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz der Körper constant bei 180°. Die Ausbeute betrug 75 pCt. der Theorie.

0.2245 g Sbst.: 0.3764 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2Br_5$. Ber. Br 71.57. Gef. Br. 71.36.

Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln und ist leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroïn.

Der Körper lässt sich mit grösster Leichtigkeit zur Acetylverbindung des Tribrom-*m*-xylenols reduciren.

2 g Substanz wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Eisessig erhitzt und mit etwa 0.5 g Zinkstaub versetzt. Sofort schäumte die Flüssigkeit heftig auf, und es entstand eine klare Lösung. Man kühlte schnell ab, filtrirte, fällte das Reactionsproduct durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und krystallisirte es einige Male aus heisser verdünnter Essigsäure um.

Das so erhaltene Product schmolz constant bei 115—116°, bildete glänzende Prismen und war in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

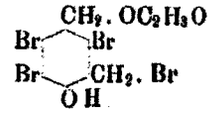
0.1628 g Sbst.: 0.2283 g AgBr.

$C_{10}H_9O_2Br_3$. Ber. Br 59.85. Gef. Br. 59.68.

Zum Vergleich wurde Tribrom-*m*-xylenol acetylirt. Beide Präparate erwiesen sich als identisch.

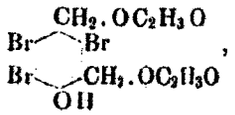
Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Silber- oder Kalium-Acetat auf 1 Mol.-Gew. Pentabromid haben Zincke und Tripp ein alkaliunlösliches

Monoacetat vom Schmp. 148—152° erhalten, dem voraussichtlich die Formel



zukommt. Wir können die Angaben bestätigen; eine nähere Untersuchung war wegen der sehr schlechten Ausbeuten nicht möglich.

Das Diacetat,



ist schon beschrieben worden. Sein Schmelzpunkt liegt entsprechend früheren Angaben bei 172°; Tripp fand 170°.

Bromwasserstoff verwandelt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Diacetat in das Pentabromid. Jodwasserstoff erzeugt das analoge Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenjodid,



Man kann zur Darstellung dieses Körpers Jodwasserstoffgas in eine auf etwa 50° erwärmte Lösung des Diacetats in Eisessig einleiten. Schon in der Wärme scheiden sich rosettenförmig verwachsene Nadeln aus, die nahezu reines Jodid sind. Völlig rein und in besserer Ausbeute erhält man die Verbindung, wenn man den Versuch in warmer benzolischer Lösung ausführt.

Das Jodid schmilzt bei 182—183°. Es lässt sich am besten aus Eisessig umkrystallisiren, während es in kochendem Benzol oder Ligroïn leicht etwas Jod abspaltet. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Aceton, schwerer in Benzol, Eisessig und Ligroïn. Von wässrigem Alkali wird der Körper nicht aufgenommen, aber bei längerem Stehen zersetzt.

0.1360 g Sbst.: 0.2306 g Halogensilber.

$C_8H_5OBr_3J_2$. Ber. Halogensilber 169.2. Gef. Halogensilber 169.5.

In verdünntem Alkali löst sich das Diacetat klar auf, doch wird es durch Säuren nicht unverändert wieder ausgefällt. War das Alkali im Ueberschuss vorhanden, so stellt das Reactionsproduct ein amorphes, rothes Pulver dar, das sich über 200°, ohne zu schmelzen, allmählich zersetzt. In Benzol und Ligroïn ist dieser Körper unlöslich, in absolutem Alkohol schwer löslich. Eine Substanz von gleichen Eigenschaften entsteht, wenn man das Diacetat mit überschüssigem Ammoniak behandelt.

Da das Product nicht umkrystallisirt werden konnte, wurde es längere Zeit mit Benzol ausgekocht und dann analysirt.

0.1864 g Sbst.: 0.2697 g Bromsilber.

$C_8H_7O_3Br_3$. Ber. Br 61.38. Gef. Br 61.58.

Die Analyse stimmt auf die Formel eines Tribromoxyxylylenglykols, $C_6Br_3(OH)(CH_2.OH)_2$; vielleicht stellt die Substanz ein Polymerisationsproduct dieses Glykols dar, doch ist es auch möglich, dass sie etwas weniger Wasser enthält als obiger Formel entspricht und das Anhydrid eines Polyglykols ist, da bei der Beschaffenheit der Substanz die Richtigkeit der Analyse zweifelhaft ist.

Um die Verharzung des Reactionsproductes zu vermeiden, suchte man die Verseifung der Diacetylverbindung schrittweise durchzuführen.

Eine bestimmte Menge reines Diacetat wurde in Alkohol gelöst und tropfenweise die äquimolekulare Menge Aetznatron in Form einer 2-procentigen, wässrig-alkoholischen Lösung zugegeben. Darauf erwärmte man die Flüssigkeit 10 Minuten auf dem Wasserbad, liess erkalten und fällte das Reactionsproduct mit viel Wasser aus. Anfangs fiel eine ölige Masse aus, die sich jedoch im Laufe eines Tages in ein Haufwerk gelblicher, glänzender Blättchen verwandelte.

Der Schmelzpunkt des Rohproducts lag bei 51—54°. In allen gebräuchlichen Mitteln war die Substanz sehr leicht löslich, doch konnte sie aus Petroläther umkrystallisirt werden und schmolz schliesslich bei 60°. Man erhielt so ein krystallinisches Pulver, das in verdünntem Alkali sich klar löste.

0.1194 g Sbst.: 0.1532 g AgBr.

0.1860 g Sbst.: 0.1731 g AgBr.

$C_{10}H_9O_4Br_3$. Ber. Br 55.43. Gef. Br 54.61, 54.16.

Die theoretischen Zahlen sind unter der Annahme berechnet, dass das Diacetat eine Acetylgruppe verloren hat und in ein Monoacetyltribromoxyxylylenglykol, $C_6Br_3(OH)(CH_2.OH)CH_2.OC_2H_3O$, verwandelt worden ist. Die Brombestimmungen sind hierfür etwas zu niedrig ausgefallen. Leider konnte keine Verbrennung ausgeführt werden, da der Vorrath anderweitig verbraucht war und bei Versuchen, die Substanz von neuem darzustellen, keine krystallisirten Producte erhalten werden konnten. Die Natur des Körpers bleibt daher noch fraglich.

In mildester Form sollte die Verseifung durch Einwirkung kalten Wassers bewirkt werden; hierbei entstand jedoch wider Erwarten nicht das eben besprochene Product, sondern eine ganz andere Verbindung. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

2.3284 g reines Diacetat wurden in 50 ccm Aceton, das vorher sorgfältig von Säure befreit war, gelöst und dazu 30 ccm Wasser gefügt. Nachdem die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde ein Viertel davon mit viel Wasser versetzt, nach

einiger Zeit die ausgeschiedene, feste Substanz abfiltrirt, und im Filtrat durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge die Menge der abgespaltenen Essigsäure bestimmt. Es ergab sich, dass, auf die Gesammtmenge des angewandten Diacetats berechnet, 0.2314 g Essigsäure abgespalten worden waren. Nach Verlauf von weiteren 24 Stunden wurde ein zweites Viertel der ursprünglichen Lösung in gleicher Weise behandelt. Jetzt waren im Ganzen 0.3072 g Essigsäure gebildet worden. Den gleichen Werth fand man, als am dritten Tage das dritte Viertel untersucht wurde. Theoretisch sollten durch Abspaltung einer Acetylgruppe aus dem angewandten Diacetat 0.2943 g Essigsäure entstehen. Das kleine Mehr, welches die Titrationen ergaben, wird wohl darauf zurückzuführen sein, dass in den titrirten Flüssigkeiten noch geringe Mengen des Reactionsproductes gelöst waren.

Durch diesen Versuch ist festgestellt worden, dass von den beiden Acetylgruppen des Diacetats die eine lockerer gebunden ist, als die andere.

Das aus dem ersten Viertel erhaltene Rohproduct schmolz bei 216—218°, die anderen Präparate bei 221—225°; alle erweichten aber vorübergehend bei etwa 150°. Die vereinigten Substanzen wurden mehrfach aus Ligroïn umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte.

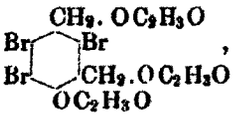
Dieses reinste Product erlitt bei schnellem Erhitzen im Capillarröhrchen bei etwa 170° eine deutliche Veränderung und schmolz dann constant bei 230—232°. Es war leicht löslich in Eisessig, mässig in Benzol, Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwer in Ligroïn.

0.1564 g Sbst.: 0.1599 g CO_2, 0.0348 g H_2O.
0.1513 g Sbst.: 0.1981 g AgBr.
0.1114 g Sbst.: 0.1453 g AgBr.

$C_{10}H_9O_4Br_3$. Ber. C 27.71, H 2.08, Br 55.43.
Gef. » 27.89, » 2.47, » 55.72, 55.51.

Die Analysen stimmen gut auf die Formel eines monoacetylirten Tribrom-oxy-xylylenglykols, $C_6Br_3(OH)(CH_2.OH)CH_2.OC_2H_3O$; indessen bedarf der Körper ebenso wie das anscheinend isomere Product vom Schmp. 60° noch weiterer Untersuchung.

Kocht man das Diacetat in Eisessig mit Natriumacetat, so wird es in das von Zincke und Tripp erhaltene Triacetat,



übergeführt. Den Schmelzpunkt 98—99° und die sonstigen Eigenschaften des Körpers fanden wir der Beschreibung Tripp's entsprechend.

Entgegen der Angabe Zincke's kann dieser Körper auch aus der oben beschriebenen, fünffach gebromten Acetylverbindung (Schmp. 180°) durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat erhalten werden, doch verläuft die Reaction langsam. Als 2 g Pentabromacetat verarbeitet wurden, war nach dreistündigem Kochen die Reaction noch nicht ganz beendet, wohl aber nach weiteren drei Stunden. Das mit Wasser ausgefällte Rohproduct schmolz bei 82—86°; durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 98—99°.

Um ganz sicher zu sein, dass wirklich das Triacetat vorlag, wurde die Substanz analysirt.

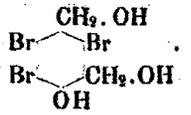
0.2270 g Sbst.: 0.2710 g CO_2, 0.0558 g H_2O.

0.1890 g Sbst.: 0.2070 g AgBr.

$C_{14}H_{13}O_6Br_3$. Ber. C 32.49, H 2.51, Br 46.41.

Gef. » 32.56, » 2.73. » 46.60.

Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenglykol,



.

Diese Verbindung, die Stammsubstanz der zuvor behandelten Acetylverbindungen, gewinnt man durch Einwirkung von heissem oder kaltem, wässrigem Aceton auf das Pentabromid. In der Hitze ist die Umsetzung in wenigen Augenblicken vollendet, doch arbeitet man zweckmässiger in der Kälte, da der Körper dann leichter rein und in besserer Ausbeute gewonnen wird.

Beispielsweise wurde eine Lösung von 5 g Pentabromid in 60 ccm kaltem Aceton mit so viel Wasser versetzt, dass gerade noch Alles in Lösung blieb. Nach 4 Stunden war eine kleine ausgefällte Probe in Alkali klar löslich, die Reaction also beendigt. Nun wurde die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt und noch einige Stunden stehen gelassen. Alsdann hatte sich die Hauptmenge des Glykols als weisse krystallinische Masse ausgeschieden, die nur durch geringe Mengen einer roth gefärbten Substanz verunreinigt war. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol wurde der Körper völlig gereinigt.

0.2144 g Sbst.: 0.1896 g CO_2, 0.0321 g H_2O.

0.1193 g Sbst.: 0.1710 g AgBr.

$C_8H_7O_3Br_3$. Ber. C 24.55, H 1.79, Br 61.38.

Gef. » 24.12, » 1.66, » 60.99.

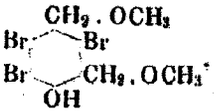
Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmp. 145—146°. In Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig ist sie leicht löslich, in Benzol schwer.

Löst man den Körper in kaltem Essigsäureanhydrid auf und lässt die Lösung einige Tage stehen, so erhält man das Diacetat vom Schmp. 172°.

Aether des Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenglykols.

Die Aether des beschriebenen Glykols entstehen, wenn man das Pentabromid mit Alkoholen kocht, bis eine ausgefällte Probe alkalilöslich ist. Der Dimethyl- und Diäthyl-Aether sind schon früher beschrieben worden; zur näheren Charakterisirung dieser Verbindungen wurden einige Versuche mit dem Dimethyläther angestellt.

Den Schmelzpunkt dieser Verbindung,



haben wir trotz häufigen Umkrystallisirens verschiedener Präparate in Uebereinstimmung mit den Angaben von Auwers und Frhr. v. Campenhausen constant bei 93—94° gefunden, während Tripp 98—99° angiebt.

Kochendes Essigsäureanhydrid wandelt den Körper in eine Acetylverbindung vom Schmp. 105° um.

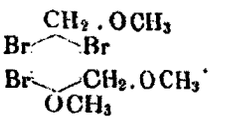
0.1056 g Sbst.: 0.1286 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_4Br_3$. Ber. Br 52.06. Gef. Br 51.82.

Grosse, glänzende Nadeln aus Methylalkohol. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

Bromwasserstoff regenerirt schon in der Kälte aus dem Dimethyläther und seiner Acetylverbindung das Pentabromid, wenn man das Gas etwa 10 Minuten in eine concentrirte essigsaure Lösung der Verbindungen unter Kühlung mit Wasser einleitet.

Erhitzt man den Dimethyläther (1 Mol.) mit Natrium (1 At.), überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol einige Stunden im Rohr auf 100—120°, so entsteht der Trimethyläther des Glykols,



Man concentrirt die Reactionsflüssigkeit auf dem Wasserbade, fällt den Aether mit Wasser aus, verreibt das Rohproduct mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt es schliesslich aus Methylalkohol um.

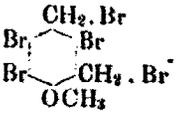
0.1205 g Sbst.: 0.1563 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_3Br_3$. Ber. Br 55.43. Gef. Br 55.20.

Kleine, weisse Nädelchen vom Schmp. 95—96°. Leicht löslich.

Aus diesem Körper verdrängt Bromwasserstoff gleichfalls nur zwei Methoxylgruppen; das am Phenolsauerstoff haftende Methyl wird

nicht abgespalten. Das Reactionsproduct ist somit der Methyläther des Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenbromids,



Diese Verbindung scheidet sich schon nach wenigen Minuten in feinen Nädelchen ab, wenn man in eine concentrirte essigsaure Lösung des Trimethyläthers bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff einleitet. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Methylalkohol wird der Körper gereinigt.

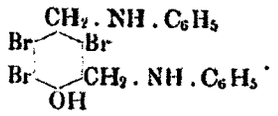
0.1265 g Sbst.: 0.2237 g AgBr.

0.1049 g Sbst.: 0.1846 g AgBr.

$C_9H_7OBr_5$. Ber. Br 75.34. Gef. Br 75.25, 74.89.

Das Präparat schmolz nicht ganz scharf bei 165—168° und war ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylendianilid,



Versetzt man eine benzolische Lösung von 1 Mol.-Gew. Pentabromid mit 4 Mol.-Gew. Anilin, die gleichfalls in Benzol gelöst sind, so scheidet sich sofort ein dichter Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Anilin aus. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen, durch etwas Harz verunreinigten Rückstand, der durch Verreiben mit Alkohol und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von absolutem Alkohol mit wenig Chloroform gereinigt werden kann.

Wendet man nur 2 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Pentabromid an, so scheidet sich aus der benzolischen Lösung gleichfalls ein weisser Niederschlag aus, der aber nicht aus Anilinbromhydrat, sondern aus dem in kaltem Wasser unlöslichen bromwasserstoffsauren Salz des Dianilids besteht. Nimmt man den Niederschlag in verdünntem Alkali auf und leitet Kohlensäure in die Lösung, so erhält man den gleichen Körper wie im anderen Falle.

0.1085 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 758 mm).

0.1272 g Sbst.: 0.1339 g AgBr.

0.0833 g Sbst.: 0.0866 g AgBr.

$C_{20}H_{17}ON_2Br_3$. Ber. N 5.18, Br 44.36.

Gef. » 5.10, » 44.79, 44.24.

Die Verbindung stellt ein gelbliches, krystallinisches Pulver dar und schmilzt constant, aber nicht ganz scharf bei 118—121°. In Chloroform und Benzol ist sie leicht löslich, ziemlich schwer in Alkohol.

Wenn man an Stelle des freien Pentabromids seine Acetylverbindung (Schmp. 180°) in benzolischer Lösung mit Anilin behandelt, d. h. in diesem Falle auf dem Wasserbade kocht, so beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin und nach einigen Stunden ist die Reaction beendigt. Durch Verdunsten des Filtrates gewinnt man eine krystallinische Masse, die man zunächst mit verdünnter Essigsäure verreibt, um anhaftendes Anilin fortzuschaffen, und dann mehrfach aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

Der Körper krystallisirt in kleinen Nadeln, die constant bei 209° schmelzen. In Chloroform ist er leicht löslich, in Benzol, Alkohol und Eisessig mässig, in Ligroïn schwer.

Der Bromgehalt der Substanz entspricht einer Monoacetylverbindung des zuvor beschriebenen Dianilids.

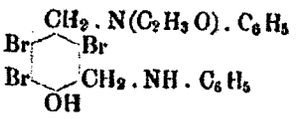
0.0996 g Sbst.: 0.0961 g AgBr.

0.1266 g Sbst.: 0.1228 g AgBr.

$C_{22}H_{19}O_2N_2Br_3$. Ber. Br 41.16. Gef. Br 41.05, 41.27.

Die Verbindung ist nicht, wie erwartet werden musste, unlöslich in Alkalien, sondern löst sich leicht in ihnen auf; sie kann auch längere Zeit mit verdünnter Natronlauge gekocht werden, ohne wesentlich angegriffen zu werden. Die zweite Brombestimmung bezieht sich auf ein derartig behandeltes Präparat.

Wie in der einleitenden Abhandlung ausgeführt worden ist, hat also bei der Umsetzung des fünffach bromirten Acetats mit Anilin eine Wanderung der Acetylgruppe stattgefunden und dem Körper vom Schmp. 209° kann mit Vorbehalt die Formel



ertheilt werden.

Kocht man diese Verbindung 1—2 Stunden mit Essigsäureanhydrid, so erhält man einen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn und wenig Chloroform constant bei 116—118° schmilzt und einer Brombestimmung zu Folge eine Diacetylverbindung des Dianilids ist.

0.1303 g Sbst.: 0.1177 g AgBr.

$C_{21}H_{21}O_3N_2Br_3$. Ber. Br 38.40. Gef. Br 38.44.

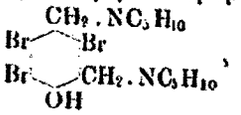
Die Substanz bildet weisse Nädelchen, die in warmem Alkohol und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind. In Alkalien ist der Körper unlöslich; beim Kochen mit Alkali wird eine Acetyl-

gruppe abgespalten und das Acetat vom Schmp. 209° zurückgebildet. Der Verbindung kommt somit die Formel

$C_6Br_3(O.C_2H_3O)(CH_2.NH.C_6H_5)CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_5$

zu.

Das Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylendipiperidid,



wurde analog wie das Dianilid durch Vermischen benzolischer Lösungen von 1 Mol.-Gew. Pentabromid und 4 Mol.-Gew. Piperidin gewonnen, doch bot die Reindarstellung mitunter Schwierigkeiten. Bei manchen Versuchen hinterliess das benzolische Filtrat beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der ohne weitere Reinigung bei etwa 110° schmolz und durch Waschen mit wenig Alkohol auf den constanten Schmp. 115—117° gebracht werden konnte. In anderen Fällen war aber das Rohproduct mit harzigen Beimengungen durchsetzt und liess sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen. In solchen Fällen musste die Base zunächst in ihr Quecksilberchloriddoppelsalz verwandelt werden, das aus einer lauwarmen Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Sublimatlösung als weisses, krystallinisches Pulver ausfiel. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag bei 235°. Zur Zerlegung suspendirte man das fein verriebene Salz in stark verdünnter Salzsäure und leitete bei mässiger Wärme bis zur vollständigen Abscheidung des Schwefelquecksilbers Schwefelwasserstoff ein. Aus dem Filtrat wurde die Base durch Ammoniak gefällt und nach dem Trocknen zum Schluss mit Hülfe von Ligroïn gereinigt.

Die Verbindung wurde als weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. 115—117° erhalten. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln war sie leicht oder ziemlich leicht löslich. Von verdünntem wässrigem Alkali wurde sie leicht aufgenommen.

0.2227 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 752 mm).
0.2286 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 758 mm).
0.1067 g Sbst.: 0.1136 g AgBr.
0.1399 g Sbst.: 0.1519 g AgBr.

$C_{18}H_{25}ON_2Br_3$. Ber. N 5.33, Br 45.71.
Gef. » 5.28, 5.32, » 45.30, 46.18.

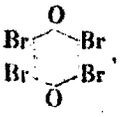
Den gleichen Körper erhielt man, als das Pentabromacetat (Schmp. 180°) mit Piperidin behandelt und das Reactionsproduct mit Hülfe des Quecksilbersalzes gereinigt wurde.

Oxydationsversuche.

Wenn man das Pentabromid mit der 20-fachen Menge Salpetersäure (1:2) auf dem Wasserbad digerirt, so wird es nach einiger

Zeit flüssig; bei weiterem Erhitzen erstarrt die ölige Masse allmählich und gleichzeitig hört die anfangs starke Entwickelung von Stickoxyden fast auf. Nach dem Abfiltriren wäscht man das Reactionsproduct mit kaltem Alkohol, um etwa unverändertes Pentabromid zu entfernen. Zurück bleiben glänzende, gelbe Blättchen, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

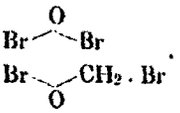
Die so erhaltene Verbindung ist Bromanil,



wie ein Vergleich mit einem auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten Präparat zeigte.

Behandelt man das Diacetat vom Schmp. 172° in derselben Weise, so nimmt die Reaction äusserlich den gleichen Verlauf. Das Reactionsproduct, gleichfalls glänzende gelbe Krystalle, schmilzt jedoch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 258—259°, ist also verschieden von Bromanil, dessen Schmelzpunkt bei etwa 290° liegt.

Zu Folge einer Brombestimmung ist der Körper ein vierfach gebromtes Toluchinon,

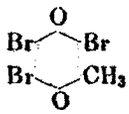


0.1048 g Sbst.: 0.1795 g AgBr.

$C_7H_2O_2Br_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 72.90.

Das Chinon ist in Benzol und Aceton leicht, in Eisessig mässig, in Alkohol und Ligroïn schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in goldgelben, glänzenden Blättchen.

Dass der Körper thatsächlich die angenommene Constitution besitzt, geht aus seinem Verhalten gegen Zinkstaub und Eisessig hervor; denn lässt man dieses Gemisch einen Augenblick auf die Verbindung einwirken, so wird sie zu dem bekannten Tribromtoluchinon,



vom Schmp. 236° reducirt.

Das gleiche Tetrabromtoluchinon entsteht, wenn das oben beschriebene vermuthliche Monoacetat vom Schmp. 60° mit Salpetersäure oxydirt wird.

Um das vierfach gebromte Chinon in ein Hydrochinon zu verwandeln, wurden einige Zehntelgramm der Substanz mit 5 ccm Eis-

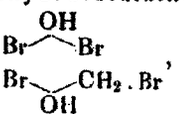
essig und 5 ccm starker wässriger Bromwasserstoffsäure eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dieser Zeit war das Reactionsproduct klar in verdünntem Alkali löslich. Man versetzte nunmehr die heisse Flüssigkeit mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und liess dann erkalten. Hierbei schieden sich bräunliche Krystallnadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 226—227° schmolzen.

Die Verbindung ähnelt in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem gebromten Chinon, doch ist sie schwerer löslich in Benzol und unterscheidet sich ausserdem scharf von dem Chinon durch ihre unerwartete Löslichkeit in Alkalien.

0.1167 g Sbst.: 0.0843 g CO_2, 0.0174 g H_2O.
0.1036 g Sbst.: 0.1773 g AgBr.

$C_7H_4O_2Br_4$. Ber. C 19.09, H 0.91, Br 72.72.
Gef. » 19.70, » 1.66, » 72.83.

Die Analysen deuten darauf hin, dass der Körper das dem Chinon entsprechende Tetrabromhydrotoluchinon,



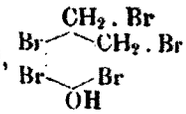
ist. Leider wurde die Verbindung bisher in so geringen Mengen gewonnen, dass auf eine nähere Untersuchung vorläufig verzichtet werden musste; die obige Formel kann daher nur mit Vorbehalt gegeben werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

453. K. Auwers und R. Frhr. v. Erggelet: Ueber das Pentabromderivat des as. *o*-Xylenols[1]).

(Eingegangen am 31. October.)

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromid,  (v. d. R.).

Das Pentabromderivat des as. *o*-Xylenols entsteht, wenn Tribrom-*o*-xylenol mit überschüssigem Brom im Rohr auf etwa 130° erhitzt wird. Zweckmässig verarbeitet man Portionen von 5 g Tribromxylenol, die man mit 25 g = 8.3 ccm Brom versetzt. Die Ausbeute

[1]) Eine Anzahl der in dieser Arbeit beschriebenen Körper ist von den HHrn. H. van de Rovaart und W. Wolff zuerst dargestellt, meist aber erst von Hrn. Frhr. v. Erggelet näher untersucht worden. Der Antheil der genannten Herren ist durch ein beigefügtes (v. d. R.) und (W.) kenntlich gemacht.

und Reinheit des Reactionsproductes hängt sehr von der Art des Erhitzens ab; es empfiehlt sich, das Rohr sehr langsam anzuwärmen, sodass es 3—4 Stunden dauert, bis die Temperatur von 130° erreicht ist, und dann noch weitere 7 Stunden die Temperatur auf dieser Höhe zu halten. Nach dem Oeffnen der Röhren, in denen starker Druck herrscht, wird der darin enthaltene Krystallkuchen mit wenig Eisessig herausgespült, mit Eisessig gewaschen, abgesaugt und schliesslich aus dem gleichen Mittel umkrystallisirt. Aus 50 g *o*-Xylenol, das zunächst in sein Tribromderivat verwandelt wird, erhält man bei sorgfältigem Arbeiten 160—170 g reines Pentabromid, d. h. 75—80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.1267 g Sbst.: 0.0864 g CO_2, 0.0160 g H_2O.
0.1472 g Sbst.: 0.2667 g AgBr.
0.1442 g Sbst.: 0.2612 g AgBr.

$C_8H_5OBr_5$. Ber. C 18.57, H 0.97, Br 77.37.
Gef. » 18.60, » 1.40, » 77.09, 77.05.

Der Körper krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmp. 149—150°. In der Kälte ist er in den meisten Mitteln schwer löslich; in der Hitze wird er von Eisessig, Essigester, Benzol und Xylol leicht aufgenommen, schwer von Ligroïn.

Von wässrigen Alkalien wird die Substanz nicht gelöst, bei längerer Berührung jedoch verändert. Alkohole, wässriges Aceton und ähnliche Stoffe wandeln sie in alkalilösliche Verbindungen um.

$C_6Br_3(CH_2 . Br)_2O . C_2H_3O$ (v. d. R.).

Zur Ueberführung des Pentabromids in seine Monoacetylverbindung kocht man es etwa eine Stunde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig auf den constanten Schmp. 127—128° gebracht.

0.1109 g Sbst.: 0.1860 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2Br_5$. Ber. Br 71.57. Gef. Br 71.39.

Der Körper bildet feine, oft kugelförmig verwachsene Nadeln, die in Alkohol und Ligroïn auch in der Hitze nur wenig löslich sind, leicht dagegen in anderen heissen Mitteln.

Kochender Alkohol und heisses wässriges Alkali greifen die Verbindung nur langsam an.

An Reductionsmittel giebt das Acetat leicht zwei Bromatome ab und wird hierbei in die Acetylverbindung des gewöhnlichen Tribrom-*o*-xylenols (W.) verwandelt. Fügt man z. B. zu einer Lösung der Substanz in heissem Eisessig ein wenig Zinkstaub, kocht kurz auf und fällt aus dem Filtrat das Reductionsproduct mit Wasser aus, so erhält man einen weissen Körper, der nach dem Umkrystalli-

siren aus Eisessig bei 111—112° schmilzt und das erwähnte Acetat ist. Die Verbindung krystallisirt in kleinen Prismen von starkem Glanz und ist in den meisten Mitteln leicht löslich.

0.1900 g Sbst.: 0.2681 g AgBr.

$C_{10}H_9Br_3O_2$. Ber. Br 59.85. Gef. Br 60.03.

Durch Kochen von Tribrom-*o*-xylenol mit Essigsäureanhydrid entsteht der gleiche Körper.

Methyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins,



(v.d. R.).

Die Substanz entsteht, wenn man das Pentabromid wenige Minuten mit Methylalkohol kocht. Längeres Kochen schadet nichts, da das Bromatom in der metaständigen Seitenkette nur schwer gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht wird. Das mit Wasser gefällte Reactionsproduct wird aus Methylalkohol umkrystallisirt.

0.0986 g Sbst.: 0.1587 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_4$. Ber. Br 68.37. Gef. Br 68.50.

Rosettenförmig verwachsene Nädelchen aus Eisessig oder Methylalkohol. Leicht löslich in heissen, organischen Mitteln mit Ausnahme von Ligroïn. Schmp. 132—133°.

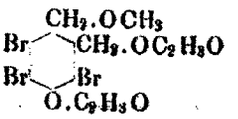
Von verdünnter Natronlauge wird der Aether leicht und klar gelöst. Lässt man aber die Lösung einige Zeit stehen, so wird allmählich Brom abgespalten und ein amorpher Körper ausgeschieden. Die Schnelligkeit der Reaction hängt von der Stärke des Alkalis ab. Säuert man kurz nach erfolgter Lösung an, so erhält man den unveränderten Aether zurück, der somit eine gewisse Beständigkeit gegen Alkali besitzt.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper in eine Monoacetylverbindung (W.) übergeführt. Auffallender Weise konnte diese Substanz nicht auf einen scharfen Schmelzpunkt gebracht werden, sondern schmolz regelmässig zwischen 80° und 90°, obwohl die verschiedensten Krystallisationsmittel benutzt wurden und die erhaltenen Krystalle, centrisch angeordnete Nadeln, vollkommen einheitlich aussahen.

0.2026 g Sbst.: 0.2995 g AgBr.

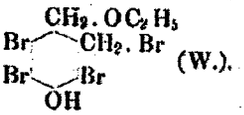
$C_{11}H_{10}Br_4O_3$. Ber. Br 62.75. Gef. Br 62.90.

Kocht man den Methyläther mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat etwa 1 Stunde, so wird nicht nur das Phenolhydroxyl acetylirt, sondern gleichzeitig auch das noch in der Seitenkette befindliche Bromatom durch den Rest der Essigsäure ersetzt.

Die entstandene Diacetylverbindung,  (W.), krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 101—102° und ist in den meisten Mitteln leicht löslich.

0.1638 g Sbst.: 0.1897 g AgBr.

$C_{13}H_{12}Br_3O_5$. Ber. Br 49.03. Gef. Br 49.28.

Aethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins,  (W.).

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man das Pentabromid etwa ¼ Stunde mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols, fällt das Reactionsproduct mit Wasser aus und krystallisirt es aus Eisessig um.

Schiefwinklige Prismen vom Schmp. 124—125°. Leicht löslich in kaltem Aether und Benzol, heissem Alkohol und Chloroform, mässig in Eisessig, schwer in Ligroïn.

0.1902 g Sbst.: 0.2977 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_4O_2$. Ber. Br 66.34. Gef. Br 66.64.

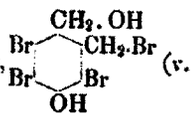
Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat aus diesem Körper entstehende Diacetylverbindung, $C_6Br_3(O.C_2H_3O)(CH_2.OC_2H_5)CH_2.OC_2H_3O$ (W.), krystallisirt aus Ligroïn in glänzenden Blättchen, die bei 105—107° schmelzen und in den üblichen organischen Mitteln leicht löslich sind.

0.2114 g Sbst.: 0.2616 g CO_2, 0.0628 g H_2O.

0.1984 g Sbst.: 0.2220 g AgBr.

$C_{14}H_{15}Br_3O_5$. Ber. C 33.40, H 2.98, Br 47.71.
Gef. » 33.75, » 3.30, » 47.61.

Leitet man Bromwasserstoffgas in eine heisse, essigsaure Lösung des Aethyläthers, so wird glatt das Pentabromid zurückgebildet.

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrin,  (v. d. R.).

Will man diesen Alkohol rasch darstellen, so löst man das Pentabromid (2 g) in heissem Aceton (20 ccm) und lässt allmählich in die unter Rückfluss siedende Lösung Wasser (20 ccm) eintropfen. Man lässt dann noch etwa ½ Stunde sieden, fällt den gebildeten Alkohol mit Wasser aus und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Benzol.

Ein reineres Product und bessere Ausbeuten erhält man, wenn man in der Kälte arbeitet. 10 g Pentabromid werden in 50 ccm kaltem Aceton gelöst und mit Wasser versetzt, bis eben eine bleibende Trübung eintritt. Es sind hierzu etwa 18 ccm Wasser erforderlich. Die Lösung lässt man über Nacht verschlossen stehen und dann in einer flachen Schale freiwillig eindunsten. Die Hauptmenge des Alkohols scheidet sich dabei in derben, farblosen, rosettenförmig verwachsenen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht auf den constanten Schmp. 166—167° gebracht werden.

0.1396 g Sbst.: 0.1090 g CO_2, 0.0288 g H_2O.
0.2137 g Sbst.: 0.1686 g CO_2, 0.0328 g H_2O.
0.1374 g Sbst.: 0.2260 g AgBr.
0.1277 g Sbst.: 0.2094 g AgBr.

$C_8H_8O_2Br_4$. Ber. C 21.14, H 1.32, Br 70.47.
Gef. » 21.29, 21.52, » 2.29, 1.70, » 69.98, 69.76.

Der Körper krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln. Von Eisessig, Essigester, Aether und Xylol wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen, ebenso von heissem Benzol; in Ligroïn ist er sehr schwer löslich.

Durch Bromwasserstoffgas wird der Alkohol in heisser, essigsaurer Lösung leicht in das Pentabromid zurückverwandelt.

Wäserige Alkalien lösen ihn glatt; bei längerem Stehen zersetzen sich die Lösungen.

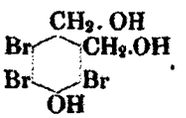
Wie andere bromreiche Phenolalkohole wird die Verbindung schon durch Kochen mit Alkoholen im offenen Gefäss in seine Alkoholäther übergeführt. Als beispielsweise 5 g von dem Alkohol 7 Stunden mit 50 ccm Methylalkohol unter Rückfluss gekocht worden waren, konnte aus dem Reactionsproduct der oben beschriebene Methyläther vom Schmp. 132—133° isolirt werden.

Die Identität wurde überdies durch eine Brombestimmung festgestellt.

0.1716 g Sbst.: 0.2869 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_4$. Ber. Br 68.37. Gef. Br 68.66.

Die Ausbeute war allerdings schlecht, weil bei dem langen Kochen auch zum Theil das Bromatom der metaständigen Seitenkette herausgenommen worden war.

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenglykol, 

Es gelang nicht, ein Verfahren auszuarbeiten, welches eine glatte Umwandlung des eben beschriebenen Phenolalkohols in diesen Körper gestattet hätte, vielmehr entstanden bei allen Versuchen Gemische, aus denen sich das gewünschte Glykol nur in geringen Mengen isoliren liess. Als Beispiel diene folgender Versuch:

5 g Bromhydrin (Schmp. 166—167°) wurden mit 50 ccm Aceton und 10 ccm Wasser 4 Tage — täglich etwa 9 Stunden — am Rückflusskühler digerirt und überdies täglich mit weiteren 5 ccm Wasser versetzt. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schieden sich theils farblose, theils bräunliche Nadeln ab, die abfiltrirt und so lange mit Wasser gewaschen wurden, bis das Filtrat mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Dieses Rohproduct wurde mit 20 ccm Aceton und 10 ccm Wasser nochmals 8 Stunden gekocht. Diesmal hinterliess die Lösung beim Eindunsten eine bräunliche Gallerte; in dem Filtrat liess sich Bromwasserstoff nachweisen, die Reaction war also nach den ersten vier Tagen noch nicht beendigt gewesen. Das Reactionsproduct wurde nunmehr in reinem Aceton aufgenommen und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen. Allmählich schieden sich gelbe Kryställchen ab, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 185° schmolzen und einer Brombestimmung zu Folge das gesuchte Glykol waren.

0.1035 g Sbst.: 0.1490 g AgBr.

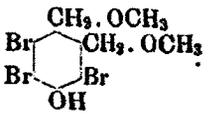
$C_8H_7O_3Br_3$. Ber. Br 61.38. Gef. Br 61.27.

Versuche, das Glykol durch Einwirkung von Alkali aus dem Bromhydrin zu gewinnen, blieben erfolglos; es entstanden regelmässig hochschmelzende, alkaliunlösliche Producte.

Erwähnt sei noch ein Versuch, bei dem 10 g Phenolalkohol mit 100 ccm Aceton und 20 ccm Wasser 8 Tage ununterbrochen digerirt wurden. Dem Reactionsproduct wurde mit Hülfe von Benzol eine Substanz entzogen, die unscharf bei 128—133° schmolz und, nach einer Verbrennung zu urtheilen, das Oxyd des eben erwähnten Glykols war. Indessen gelang es nicht, grössere Mengen von dieser Verbindung darzustellen; ihre Natur bleibt daher zweifelhaft.

Auch dieses Glykol kann in das Pentabromid zurückverwandelt werden, wenn man es in viel Eisessig auflöst und bei 100—110° Bromwasserstoff einleitet, bis die Flüssigkeit stark raucht. Lässt man die Lösung dann im Vacuumexsiccator über Kali verdunsten, so scheiden sich langsam Nädelchen ab, die aus reinem Pentabromid bestehen.

Dimethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenglykols,



Durch andauerndes Erhitzen mit Alkoholen auf dem Wasserbade lassen sich beide alkoholische Hydroxylgruppen des Glykols ätherificiren.

Zur Darstellung des Dimethyläthers wurden 2 g Glykol mit 30 ccm Methylalkohol 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reactionsproduct schied sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung als bräunliches Pulver aus, das durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurde.

Farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 157°. Leicht löslich in organischen Mitteln mit Ausnahme von Ligroïn.

0.1374 g Sbst.: 0.1856 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_3Br_3$. Ber. Br 57.28. Gef. Br 57.48.

Diäthyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenglykols.

Vortheilhafter und bequemer ist es, für die Darstellung von Dialkyläthern des Glykols nicht von diesem selbst auszugehen, sondern die Umwandlungsproducte des Pentabromids mit Alkoholen oder das Pentabromid selbst als Ausgangsmaterialien zu benutzen.

Um z. B. den Diäthyläther des Glykols zu gewinnen, genügt es, den oben beschriebenen Monoäthyläther des Tribromoxyxylylenbromhydrins mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols 4 Stunden im Rohr auf 125—135° zu erhitzen.

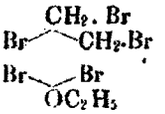
Geht man von Pentabromid direct aus, so muss man in stärkerer Verdünnung arbeiten, damit der abgespaltene Bromwasserstoff die Reaction nicht stört. Beispielsweise wurden 5 g Pentabromid mit 50 ccm absolutem Alkohol 6—7 Stunden auf 130—140° erhitzt.

Der Diäthyläther wird durch Wasser aus der Reactionsflüssigkeit gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol auf den constanten Schmelzpunkt 94° gebracht. Er bildet derbe Prismen und Würfel und ist im Allgemeinen leicht löslich.

0.1651 g Sbst.: 0.2088 g AgBr.

$C_{12}H_{15}O_3Br_3$. Ber. Br 53.69. Gef. Br 53.81.

Aethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromids,



Um diesen Körper, der für Versuche mit organischen Basen als Ausgangsmaterial dienen sollte, zu gewinnen, digerirte man den Diäthyläther des Phenolglykols in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natron und überschüssigem Jodäthyl 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, bis sich eine durch Wasser ausgefällte Probe als alkaliunlöslich erwies. Auf Zusatz von Wasser schied sich der entstandene Triäthyläther des Glykols als dickes Oel aus, das abgetrennt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und ohne weitere Reinigung in essigsaurer Lösung bei 100—110° mit Bromwasserstoff-

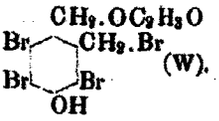
gas behandelt wurde. Aus der concentrirten Lösung begann schon in der Wärme die Abscheidung von Krystallen, und beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem dicken Brei von Krystallen, die aus Eisessig umkrystallisirt wurden.

Der so gewonnene Monoäthyläther krystallisirte in perlmutterglänzenden Nadeln, die in den meisten Mitteln leicht, in Eisessig und Ligroïn aber auch in der Wärme ziemlich schwer löslich waren. Der Schmelzpunkt des Präparates war zwar constant, aber trotz häufigen Umkrystallisirens unscharf bei 108—114°.

0.1944 g Sbst.: 0.3340 g AgBr.

$C_{10}H_9OBr_3$. Ber. Br 73.40. Gef. Br 73.10.

Monoacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylenbromhydrins,



(W).

In guter Ausbeute erhält man dieses Acetat, wenn man äquimolekulare Mengen von Pentabromid und Natriumacetat in concentrirter, essigsaurer Lösung 10—15 Minuten kocht. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Bromnatrium heiss ab und lässt das Filtrat erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle, deren Menge durch vorsichtigen Wasserzusatz noch vermehrt werden kann, werden aus Eisessig umkrystallisirt.

Die Substanz bildet feine Nadeln vom Schmp. 154—155°. In Aether, Aceton und Benzol ist sie leicht löslich, schwieriger in Eisessig und Ligroïn.

Die gleiche Substanz entsteht, wenn das Bromhydrin vom Schmp. 166—167° 4—5 Stunden mit Eisessig gekocht wird. Beim Erkalten scheidet sich das Acetat in ziemlich reinem Zustand aus.

Das Bromhydrin wird auch acetylirt, wenn man es in der 40-fachen Menge Eisessig auflöst und in die auf 50—60° erwärmte Lösung Salzsäuregas einleitet. Auch dieses Product ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein.

Um die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen festzustellen, wurden Präparate verschiedener Darstellungen analysirt.

0.2098 g Sbst. (aus Pentabromid): 0.1864 g CO_2, 0.0360 g H_2O.
0.2080 g Sbst. (aus Pentabromid): 0.3165 g AgBr.
0.2196 g Sbst. (aus Bromhydrin): 0.1950 g CO_2, 0.0308 g H_2O.
0.1401 g Sbst. (aus Bromhydrin): 0.2115 g AgBr.

$C_{10}H_8O_2Br_4$. Ber. C 24.19, H 1.61, Br 64.52.
Gef. » 24.23, 24.22, » 1.91, 1.56, » 64.74, 64.24.

Hr. Wolff giebt an, dass diese Acetylverbindung durch kurzes Kochen mit Alkohol unter Abspaltung von Essigsäure in den bei 124—125° schmelzenden Monoäthyläther des Brombydrins übergeführt werde. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches konnten wir jedoch diese Beobachtung nicht bestätigen; der Körper wurde vielmehr durch kochenden Alkohol nicht verändert.

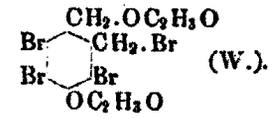
Im Einklang damit steht seine Löslichkeit in verdünnten Alkalien, da nach den bisherigen Erfahrungen nur die den alkaliunlöslichen Phenolbromiden entsprechenden, gleichfalls unlöslichen Acetate an Alkohole und wässriges Aceton leicht Essigsäure abgeben. In Lösung wird das Acetat von Alkali rasch angegriffen, denn schon nach kurzem Stehen fällt Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ein Gemisch verschiedener Substanzen, aus der kein reiner Körper isolirt werden konnte.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich das Acetat zu einem Phenylurethan. Als 1 g Acetat mit 0.3 g Phenylcyanat und 3 ccm Benzol 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt worden war, hatten sich nach dem Erkalten aus der Lösung schöne Prismen ausgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 193° schmolzen. Das Urethan wurde auch in der Hitze von den meisten organischen Lösungmitteln nur schwer aufgenommen.

0.2020 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{13}H_{13}O_4NBr_4$. Ber. N 2.28. Gef. N 2.62.

Diacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins,



(W.).

Man kocht das Monoacetat etwa 1 Stunde mit Essigsäureanhydrid, fällt mit Wasser und krystallisirt die anfangs ölige, aber rasch erstarrende Masse aus Alkohol oder Ligroïn um.

Statt der Acetylverbindung kann man auch das Bromhydrin mit Essigsäureanhydrid kochen. Die concentrirte Lösung erstarrt dann zu einem Krystallbrei, der aus fast reinem Diacetat besteht.

Auch von dieser Substanz wurden verschiedene Präparate analysirt.

0.2170 g Sbst. (aus Monoacetat): 0.2142 g CO_2, 0.0426 g H_2O.

0.1276 g Sbst. (aus Monoacetat): 0.1799 g AgBr.

0.2060 g Sbst. (aus Monoacetat): 0.2890 g AgBr.

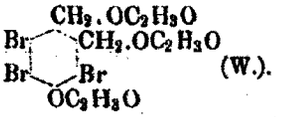
0.1110 g Sbst. (aus Bromhydrin): 0.1551 g AgBr.

$C_{12}H_{10}O_4Br_4$. Ber. C 26.77, H 1.86, Br 59.48.

Gef. » 26.92, » 2.18, » 59.99, 59.69, 59.40.

Die Substanz krystallisirt in verfilzten, kleinen Nadeln, schmilzt bei 116° und ist in Alkohol, Eisessig und Ligroïn mässig, in Benzol leicht löslich.

Triacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenglykols,



(W.).

Dieses Triacetat entsteht, wenn man zunächst das Pentabromid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung (Schmp. 127°) verwandelt und diese dann in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumacetat mehrere Stunden kocht, bis sich kein Bromnatrium mehr abscheidet. Man filtrirt dieses nach dem Erkalten ab und fällt aus dem Filtrat die Triacetylverbindung vorsichtig mit Wasser aus.

Man kann die Substanz auch mit Leichtigkeit aus dem zuvor beschriebenen Diacetat (Schmp. 116°) gewinnen. 2.5 g Diacetat wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 0.8 g Silberacetat versetzt und das Gemisch gelinde erwärmt. Schon nach 10 Minuten war die Umsetzung vollendet; man filtrirte vom Bromsilber ab, dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein und reinigte die auf Thon getrocknete Masse durch Umkrystallisiren aus Ligroïn.

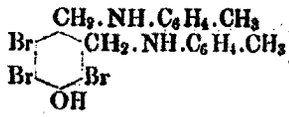
Endlich wurde der Körper auch durch 1—2-stündiges Kochen des Phenolglykols (Schmp. 185°) mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein Brei von Krystallen ab, die gleichfalls aus Ligroïn umkrystallisirt wurden. Diese Bildungsweise des Triacetats ist ein weiterer Beweis dafür, dass der Körper vom Schmp. 185° thatsächlich ein Oxyglykol ist.

0.1510 g Sbst. aus Acetat (Schmp. 127°): 0.1644 g AgBr.
0.1175 g Sbst. aus Diacetat (Schmp. 116°): 0.1273 g AgBr.

$C_{14}H_{13}O_6Br_3$. Ber. Br 46.42.
Gef. » 46.33, 46.09.

Die Verbindung krystallisirt aus Methylalkohol oder Ligroïn in kleinen Nadeln vom Schmp. 133—134°. In den genannten Mitteln ist sie ziemlich schwer, in den meisten anderen leicht löslich.

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendi-*o*-toluidid,



2 g Pentabromid (1 Mol.) wurden in 60 ccm kaltem Benzol gelöst und mit 1.7 g *o*-Toluidin (4 Mol.) versetzt. Die Lösung blieb einige Stunden im verschlossenen Kolben stehen, bis die Ausscheidung

von bromwasserstoffsaurem Toluidin nicht mehr zunahm. Darauf wurde filtrirt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach ungefähr 24 Stdn. hatte sich ein bräunlicher Niederschlag ausgeschieden, der zuerst aus wenig siedendem Benzol, dann mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die so erhaltene Verbindung schmolz bei 153°, bildete je nach den Krystallisationsbedingungen seidenglänzende Nadeln oder ein krystallinisches Pulver und war in heissem Alkohol oder Eisessig leicht löslich. In fein vertheiltem Zustand wurde sie von verdünntem Alkali klar gelöst.

0.1595 g Sbst.: 0.1564 g AgBr.
0.1294 g Sbst.: 0.1278 g AgBr.
0.1470 g Sbst.: 6.6 ccm N (12°, 754 mm).

$C_{22}H_{21}ON_2Br_3$. Ber. Br 42.18, N 4.92.
Gef. » 41.72, 42.03, » 5.29.

Aethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendi-*o*-toluidids.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Gewichtstheile Tribromäthoxyxylylenbromid (Schmp. 108—114°) und *o*-Toluidin in benzolischer Lösung 6 Stdn. auf dem Wasserbade digerirt. Beim Eindunsten des Filtrates vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Toluidin hinterblieb eine harzige Masse, in der sich erst bei mehrwöchigem Stehen kleine Krystallnadeln bildeten.

Rascher erhielt man den Körper, wenn man das harzige Reactionsproduct zunächst mehrfach mit stark verdünnter Essigsäure digerirte, um etwa noch anhaftendes Toluidin zu entfernen, und den Rückstand dann mit Alkohol verrieb. Er erstarrte hierbei zu einer körnigen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in ein farbloses, krystallinisches Pulver verwandelt wurde. Der Schmelzpunkt der Substanz lag constant bei 121—123°. In den meisten Krystallisationsmitteln war sie schwer löslich.

0.1515 g Sbst.: 0.1422 g AgBr.
0.2096 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{24}H_{25}ON_2Br_3$. Ber. Br 40.20, N 4.69.
Gef. » 39.94, » 4.71.

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendianilid.

Eine Lösung gleicher Gewichtstheile Pentabromid und Anilin in Chloroform blieb 4—5 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann durch Filtration vom gebildeten bromwasserstoffsauren Anilin befreit. Aus dem Filtrat schied sich ein Gemisch von harzigen und krystallinischen Producten aus. Die Masse wurde erst mit verdünnter Essigsäure digerirt, dann in Eisessig aufgenommen und mit Wasser gefällt. Man erhielt so ein lichtbraunes, alkalilösliches Pulver,

das von organischen Mitteln leicht aufgenommen wurde, aber stets amorph wieder ausfiel. Einen bestimmten Schmelzpunkt besass das Product nicht.

Für die Analyse wurde das Pulver über Natron im Vacuum getrocknet.

0.1833 g Sbst.: 0.1910 g AgBr.
0.2352 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{20}H_{17}ON_2Br_3$. Ber. Br 44.36, N 5.18.
Gef. » 44.33, » 4.61.

Aethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendianilids.

Die Versuche zur Darstellung dieses Körpers wurden in analoger Weise durchgeführt, wie bei dem entsprechenden Toluidinderivat angegeben worden ist, nur wurde das Gemisch nicht auf dem Wasserbade, sondern im Rohr auf 100° erhitzt. Auch in diesem Falle konnte das Reactionsproduct, das nach dem Reinigen ein gelbes Pulver darstellte, nicht in krystallinischer Form gewonnen werden. Beim Verreiben mit organischen Mitteln verharzte es; aus Lösungen kam es schmierig heraus; nach dem Kochen mit Wasser erstarrte es beim Erkalten zu einem spröden Glase.

0.0882 g Sbst.: 0.0890 g AgBr.
0.1704 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 742 mm).

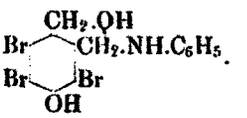
$C_{22}H_{21}ON_2Br_3$. Ber. Br 42.18, N 4.92.
Gef. » 42.79, » 4.83.

Um das entsprechende *p*-Toluidinderivat zu gewinnen, liess man eine Lösung gleicher Mengen des fünffach gebromten Aethyläthers (Schmp. 108—114°) und *p*-Toluidins in Chloroform 16 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen und verarbeitete dann die Lösung in der mehrfach angegebenen Weise weiter. Das erhaltene Reactionsproduct besass die grösste Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen Anilidoderivat und musste gleichfalls als amorphes Pulver analysirt werden.

0.1398 g Sbst: 0.1327 g AgBr.
0.1624 g Sbst.: 6.5 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{24}H_{25}ON_2Br_3$. Ber. Br 40.20, N 4.69.
Gef. » 40.38, » 4.55.

Tribrom-*p*-oxy-anilido-*o*-xylylalkohol,



1 Mol.-Gew. Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrin (Schmp. 166—167°) wird in benzolischer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin 5—6 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und mehrfach mit Benzol ausgekocht. Aus dem

Filtrat scheidet sich beim Abkühlen und Verdunsten das Anilidoderivat als dunkles, krystallinisches Pulver ab. Aus siedendem Benzol erhält man die Verbindung in kleinen Nadeln, die constant bei 171° unter Zersetzung schmelzen.

0.1081 g Sbst.: 0.1296 g AgBr.
0.1135 g Sbst.: 0.1371 g AgBr.
0.2090 g Sbst.: 6.2 ccm N (17°, 735 mm).
0.1534 g Sbst.: 4.2 ccm N (16°, 736 mm).

$C_{15}H_{13}O_2NBr_3$. Ber. Br 51.50, N 3.00.
Gef. » 51.02, 51.40, » 3.33, 3.09.

Der Körper ist in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, unlöslich in Ligroïn. Von Alkalien wird er leicht aufgenommen.

Die Analysen beweisen, dass der Körper die angegebene Constitution besitzt und nicht etwa ein um ein Molekül Wasser ärmeres Dihydroisoindolderivat ist. Einen weiteren Beweis dafür liefert die Bildung einer Triacetylverbindung, die entsteht, wenn man die Substanz mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden in ganz gelindem Sieden erhält. Das Acetat scheidet sich beim Erkalten in derben Prismen aus, die aus Eisessig umkrystallisirt werden.

0.0993 g Sbst.: 0.0940 g AgBr.

$C_{20}H_{18}O_5NBr_3$. Ber. Br 40.54. Gef. Br 40.28.

Die Verbindung schmilzt bei 179—181° unter Zersetzung, ist unlöslich in Alkalien und wird von Alkohol, Aceton und Essigsäure in der Wärme, von Benzol schon in der Kälte leicht aufgenommen.

Die Darstellung dieses Körpers gelang glatt nur bei Verarbeitung sehr kleiner Mengen — etwa 0.5 g —; bei Anwendung von mehr Substanz bildeten sich leicht Schmieren.

Durch kurzes Kochen mit überschüssigem Anilin wurde der Anilidoalkohol in ein amorphes, bräunliches Pulver verwandelt, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, und in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem oben erwähnten Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendianilid übereinstimmte.

0.1518 g Sbst.: 0.1584 g AgBr.

$C_{20}H_{17}ON_2Br_3$. Ber. Br 44.36. Gef. Br 44.41.

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenjodid,



In sehr guter Ausbeute und direct rein erhält man diesen Körper, wenn man in eine auf 90—100° erwärmte essigsaure Lösung des Tribromoxyxylylenbromhydrins vom Schmp. 166—167° Jodwasserstoff einleitet, bis die Lösung vollständig gesättigt ist. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkelbraun und scheidet schon in der Wärme derbe Krystalle ab, die nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Eisessig ge-

waschen und getrocknet werden. Dieses Rohproduct ist lichtgelb gefärbt, besitzt den richtigen Schmelzpunkt 165—166° und ist analysenrein. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig sinkt der Schmelzpunkt häufig ein wenig, da die Substanz leicht etwas Jod abspaltet. In ihren Eigenschaften ähnelt sie dem Pentabromid.

0.2072 g Sbst.: 0.1280 g CO_2, 0.0240 g H_2O.
0.4032 g Sbst.: 0.3124 g AgJ.
0.2135 g Sbst.: 0.3617 g Halogensilber.

$C_8H_5OBr_3J_2$. Ber. C 15.71, H 0.81, J 41.58, Halogensilber 169.2.
Gef. » 16.85, » 1.29, » 41.88, » 169.3.

Die Bestimmung des Jodgehaltes machte einige Schwierigkeiten, da anfangs, als die Substanz für die Bestimmung durch Digestion mit Natriumalkoholat zersetzt wurde, regelmässig zu niedrige Zahlen erhalten wurden. Schliesslich gelang die Bestimmung in folgender Weise. Das Jodid wurde in Aceton gelöst, mit feuchtem Silberoxyd versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach $1\frac{1}{2}$-stündigem Erhitzen war die Umsetzung vollendet. Nun sammelte man das Jodsilber auf einem quantitativen Filter, wusch es der Reihe nach mit heissem Aceton, absolutem Alkohol, verdünnter Salpetersäure und Wasser aus und behandelte dann den Rückstand in der üblichen Weise.

Auch aus zahlreichen anderen Substanzen entsteht das Dijodid, wenn man sie in Eisessig löst und bei Temperaturen zwischen 60° und 100° Jodwasserstoff einleitet. So wurde der Körper direct aus dem Pentabromid gewonnen, ferner aus der Monoacetylverbindung vom Schmp. 154—155°. Auch das vermuthliche Oxyd (Schmp. 128—133°) wurde in gleicher Weise in das Jodid verwandelt.

Analog dem Pentabromid liefert das Jodid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung von der Formel $C_6Br_3(CH_2J)_2OC_2H_3O$. Bei dem betreffenden Versuch wurde 1 g Dijodid mit 2 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung zunächst eine braune Schmiere ab, die beseitigt wurde; dann folgten, namentlich beim Reiben mit einem Glasstabe bräunlich gefärbte Kryställchen, die aus Ligroïn umkrystallisirt wurden.

Das Acetat schmilzt bei 142° und ist in den üblichen, organischen Mitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich.

0.1710 g Sbst.: 0.2696 g Halogensilber.

$C_{10}H_7O_2Br_3J_2$. Ber. Halogensilber 158.3.
Gef. » 157.7.

Auch diese Verbindung lässt sich aus einer Reihe anderer Körper gewinnen. Durch directe Verdrängung von Brom durch Jod entsteht sie, wenn man in eine verdünnte essigsaure Lösung der fünffach ge-

bromten Acetylverbindung vom Schmp. 127—128° bei 70—80° Jodwasserstoffgas einleitet. Auch die Triacetylverbindung (Schmp. 134°) geht leicht in das jodirte Acetat über.

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenjodhydrin, 

2 g Dijodid wurden unter Erwärmen in 30 ccm warmem Aceton gelöst, mit 7 ccm Wasser versetzt und die Lösung einen Tag stehen gelassen. Sie färbte sich langsam roth, nahm einen erstickenden Geruch an und liess ein farbloses, krystallinisches Pulver fallen, das abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mehrfach aus Aceton umkrystallisirt wurde.

Das Jodhydrin schmilzt bei 193°, löst sich leicht in heissem Aceton, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn und wird von Alkalien glatt aufgenommen.

0.1448 g Sbst.: 0.2304 g Halogensilber.

$C_8H_6O_2Br_3J$. Ber. Halogensilber 159.50.
Gef. » 159.10.

Der Aethyläther dieses Jodhydrins, $C_6Br_3(OH)(CH_2.J).CH_2.OC_2H_5$, entstand, als 1 g Dijodid mit 50 ccm absolutem Alkohol 20 Minuten gekocht wurde, wobei die Lösung sich etwas röthete. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgefällt und aus Ligroïn umkrystallisirt.

Schön ausgebildete, bräunliche Drusen. Schmp. 110—111°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Ligroïn.

0.1586 g Sbst.: 0.2379 g Halogensilber.

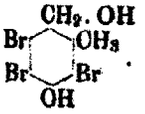
$C_{10}H_{10}O_2Br_3J$. Ber. Halogensilber 151.0.
Gef. » 150.0.

Kocht man äquimolekulare Mengen von Dijodid und Natriumacetat in Eisessig, so entsteht die Monoacetylverbindung des Jodhydrins, $C_6Br_3(OH)(CH_2J).CH_2.OC_2H_3O$. Die Darstellung und Reinigung entspricht der der analogen, vierfach gebromten Verbindung.

Der Körper schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 185° und 190° und scheidet sich aus Eisessig in kleinen, farblosen Kryställchen ab. Bei längerem Verreiben mit verdünnten Alkalien löst er sich auf, wird aber in der Lösung rasch verändert.

0.1476 g Sbst.: 0.2167 g Halogensilber.

$C_{10}H_8O_3Br_3J$. Ber. Halogensilber 147.1.
Gef. » 146.9.

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol, 

Man löst das Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrin vom Schmp. 166—167° in Portionen von 1 g in möglichst wenig siedendem Eisessig, fügt Zinkstaub hinzu und filtrirt nach dem heftigen Aufwallen sofort ab, da bei längerem Kochen auch die kernständigen Bromatome angegriffen werden. Das Filtrat erstarrt nach dem Erkalten in einen dicken Krystallbrei, der abgesaugt und durch heisses Wasser von beigemengtem Zinkacetat befreit wird. Den Rückstand krystallisirt man aus Benzol um. Die Ausbeuten sind mässig.

Der neue Phenolalkohol besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern verflüssigt sich unter Wasserabspaltung zwischen 170 und 180°. Aus Benzol scheidet er sich in feinen, seidenglänzenden Nadeln ab, die von Aether und Eisessig leicht, von Benzol und Xylol schwer aufgenommen werden.

0.2046 g Sbst.: 0.1952 g CO_2, 0.0426 g H_2O.

0.2224 g Sbst.: 0.3290 g AgBr.

$C_8H_7O_2Br_3$. Ber. C 25.60, H_{11} 1.87, Br 64.00.
Gef. » 26.02, » 2.31, » 64.09.

In besserer Ausbeute gewinnt man diesen Phenolalkohol, wenn man nicht das Bromhydrin (Schmp. 166°), sondern dessen Diacetylverbindung vom Schmp. 116—117° reducirt und das Reductionsproduct dann verseift.

Die Reduction des Diacetats führt man in derselben Weise aus, wie die des Bromhydrins. Statt den beim Erkalten der Lösung entstehenden Krystallbrei abzusaugen und mit Wasser zu behandeln, kann man auch die essigsaure Lösung mit Wasser versetzen und das ausgeschiedene Product umkrystallisiren.

Das Diacetat des Tribromoxyxylylalkohols schmilzt bei 135—137°, bildet seidenglänzende Nadeln und ist in den meisten organischen Mitteln ziemlich leicht löslich.

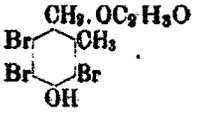
0.1267 g Sbst.: 0.1526 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_4Br_3$. Ber. Br 52.29. Gef. Br 52.35.

Durch Digestion mit alkoholischem Kali wird der Körper rasch verseift. Leitet man in die mit Wasser verdünnte Lösung Kohlensäure ein, so fallen erst geringe Mengen von Schmieren aus; die Hauptmenge des durch die Verseifung entstandenen Phenolalkohols scheidet sich aber in farblosen Flocken ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol rein sind.

Kocht man den Phenolalkohol mit Essigsäureanhydrid, so wird das Diacetat zurückgebildet.

Auch das durch Einwirkung von Natriumacetat auf das Pentabromid entstehende Monoacetat vom Schmp. 154—155° lässt sich mit Zink und Eisessig reduciren. Das Reductionsproduct, die Monoacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohols,



krystallisirt aus Eisessig in feinen Nadeln und perlmutterglänzenden Blättern, die bei 140—142° schmelzen.

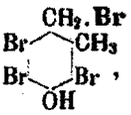
0.0735 g Sbst.: 0.0988 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br_3$. Ber. Br 57.55. Gef. Br 57.20.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Substanz in das zuvor beschriebene Diacetat verwandelt, dagegen lässt sie sich nicht mit Alkalien zum Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol verseifen. Löst man sie in verdünntem Alkali auf, so erhält man beim Ansäuern hoch schmelzende Producte; alkoholisches Kali liefert einen alkalilöslichen Körper vom Schmp. 117°. Wegen der geringen Ausbeuten sind diese Substanzen nicht näher untersucht worden, doch konnte die Abwesenheit des zu erwartenden Phenolalkohols festgestellt werden.

Der Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol und seine Derivate können durch Einwirkung von Bromwasserstoff in vierfach gebromte Verbindungen übergeführt werden, die bereits von van de Rovaart und mir[1]) dargestellt worden sind.

Löst man eine der drei. oben beschriebenen Verbindungen in Eisessig, erwärmt die Lösung auf etwa 100—110° und leitet Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so scheiden sich in jedem Fall beim Erkalten silbergraue Nadeln ab, die constant bei 173° schmelzen und identisch mit dem durch Bromirung des as. *o*-Xylenols gewonnenen Tetrabromid,

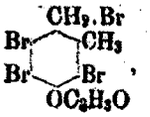


sind. Da die Ausbeuten an dieser Substanz bei der directen Darstellungsweise in Folge gleichzeitiger Bildung von Pentabromid regelmässig schlecht sind, empfiehlt es sich, für ihre Gewinnung den hier angezeigten Umweg einzuschlagen, der zwar etwas umständlich ist, aber in befriedigender Ausbeute ein Präparat von vorzüglicher Reinheit liefert.

Wenn die essigsaure Lösung des Diacetats (Schmp. 135—137°) nicht bei 100°, sondern bei niedrigerer Temperatur, etwa bei 50°, mit Brom-

[1]) Ann. d. Chem. 302, 99.

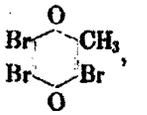
wasserstoff behandelt wird, so entsteht nicht das Tetrabromid, sondern dessen Acetylverbindung



die früher durch Kochen des Tetrabromids mit Essigsäureanhydrid gewonnen worden war. Die Verbindung schied sich aus der erkalteten essigsauren Lösung in farblosen Nadeln aus und erwies sich durch ihren Schmp. 138—140° sowie sonstige Eigenschaften identisch mit dem Vergleichspräparat.

Umgekehrt lässt sich das Tetrabromid in den Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol zurückverwandeln, wenn man es in wässrig-acetonischer Lösung stehen lässt. Beispielsweise wurden 0.4 g Tetrabromid in 10 ccm Aceton und 4 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach eintägigem Stehen freiwillig verdunsten gelassen. Die ausgeschiedenen Nadeln, deren Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wurde, zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Benzol alle Eigenschaften des reinen Phenolalkohols vom Schmp. 179—180°.

Von verdünnter warmer Salpetersäure wird der Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol zu Tribromtoluchinon,



oxydirt.

Zur Oxydation wurde der Oxyalkohol mit der zehnfachen Menge verdünnter Salpetersäure (1:3) so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis sich das Reactionsproduct in fester Form ausschied. Dies trat nach etwa ½ Stunde ein. Die abgeschiedenen rothen Blättchen wurden beim Verreiben mit Alkohol gelb; aus heissem Alkohol krystallisirte der Körper in goldgelben, schillernden Blättchen vom Schmp. 233—235°.

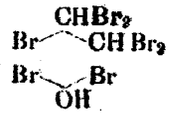
Die gleiche Substanz wurde durch analoge Behandlung der Diacetylverbindung des Oxyalkohols erhalten, nur musste in diesem Fall concentrirte Salpetersäure angewendet werden.

Versuche, in ähnlicher Weise eine Anzahl vierfach bromirter Körper, wie z. B. das Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrin und dessen Aether und Acetylverbindungen, durch Oxydation in ein vierfach bromirtes Toluchinon überzuführen, schlugen insofern fehl, als es nicht gelang, aus den bei diesen Reactionen entstandenen harzigen Producten einen krystallisirten Körper abzuscheiden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

454. K. Auwers und H. Burrows: Ueber das Heptabromderivat des as. *o*-Xylenols[1]).

(Eingegangen am 31. October).

1'.1'.2'.2'.3.4.6-Heptabrom-as.*o*-xylenol,  (v. d. R.).

Tribrom-*o*-xylenol wird in Portionen von 5 g mit 8.3 ccm = 25 g Brom 6 Stunden im Rohr auf 190° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren ist Vorsicht nöthig, da sehr starker Druck in ihnen herrscht und massenhaft Bromwasserstoff entweicht. Der Rohrinhalt bildet einen festen Kuchen schöner, glänzender Nadeln, die mit Eisessig gewaschen und dann aus diesem Mittel umkrystallisirt werden. Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend, denn man erhält im Durchschnitt ebensoviel Heptabromid, als Tribromxylenol angewandt worden ist, d. h. nahezu 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das reine Heptabromid schmilzt constant bei 199°; seine Krystalle sind häufig licht silbergrau gefärbt; in Eisessig und Ligroïn ist es schwer, in den meisten anderen organischen Mitteln leicht löslich.

Die Analyse dieser sehr bromreichen Verbindung bot einige Schwierigkeiten; namentlich fielen bei den Verbrennungen die Zahlen für den Wasserstoffgehalt leicht zu hoch aus.

0.1554 g Sbst.: 0.0830 g CO_2, 0.0200 g H_2O.
0.1638 g Sbst.: 0.0804 g CO_2, 0.0140 g H_2O.
0.2180 g Sbst.: 0.1093 g CO_2, 0.0204 g H_2O.
0.1787 g Sbst.: 0.0881 g CO_2, 0.0186 g H_2O.
0.2240 g Sbst.: 0.1105 g CO_2, 0.0252 g H_2O.
0.6437 g Sbst.: 0.3381 g CO_2, 0.0354 g H_2O.
0.6450 g Sbst.: 0.3354 g CO_2, 0.0360 g H_2O.
0.1198 g Sbst.: 0.2335 g AgBr.
0.1423 g Sbst.: 0.2778 g AgBr.

$C_8H_3OBr_7$. Ber. C 14.22.
Gef. » 14.57, 13.89, 13.68, 13.45, 13.46, 14.32, 14.18.
Ber. H 0.44.
Gef. » 1.43, 0.95, 1.04, 1.16, 1.25, 0.61, 0.62.
Ber. Br 82.96.
Gef. » 82.92, 83.08.

Von wässrigen Alkalien wird die Substanz nicht gelöst, bei längerem Stehen aber verändert. Siedender Alkohol und wässriges Aceton spalten aus ihr rasch Bromwasserstoff ab und verwandeln sie in alkalilösliche Producte. Auch organische Basen, wie Anilin, re-

[1]) Das Heptabromid und einige seiner Derivate sind zuerst von Hrn. van de Rovaart dargestellt worden, was durch ein beigefügtes (v. d. R.) bezeichnet wird.

agiren mit dem Heptabromid sofort unter Abspaltung von Bromwasserstoff; die entstehenden Substanzen besassen jedoch ähnlich unerfreuliche Eigenschaften, wie die entsprechenden Derivate des Pentabromids, und wurden daher nicht weiter untersucht.

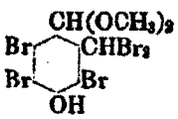
Durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper ohne Verlust von Brom in eine Acetylverbindung (v. d. R.) von der Formel $C_6Br_3(CHBr_2)_2OC_2H_3O$ übergeführt. Die Substanz scheidet sich beim Erkalten der Lösung anfangs leicht ölig aus, erstarrt aber bald zu einer festen, grobkörnigen Masse. Aus Xylol erhält man die Verbindung in kleinen, glänzenden Nadeln, die nicht ganz scharf bei 193° schmelzen. In heissem Benzol und Xylol ist der Körper leicht, in Eisessig, Alkohol, Essigester und Ligroïn schwer löslich.

0.1035 g Sbst.: 0.1897 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br_7$. Ber. Br 78.11. Gef. Br 78.00.

Wie die entsprechende Pentabromverbindung, lässt sich auch dieses Acetat leicht zur Acetylverbindung des Tribrom-*o*-xylenols reduciren. 2 g fein gepulvertes Acetat wurden in 50 ccm siedendem Eisessig aufgelöst, die Lösung ein wenig abgekühlt und dann mit 2 g Zinkstaub versetzt. Sofort nach dem Eintritt der sehr heftigen Reaction tauchte man das Gefäss in kaltes Wasser, damit nicht durch zu weit gehende Reduction die Bromatome des Kerns angegriffen würden. Aus der Flüssigkeit wurde das Reductionsproduct durch Zusatz von Wasser isolirt, darauf aus Eisessig umkrystallisirt und durch seinen Schmp. 111—112° und sonstige Eigenschaften mit dem Tribromxylenolacetat identificirt.

1'.1'.3.4.6-Pentabrom-2'.2'.dimethoxy-*o*-xylenol,



(v. d. R.).

Diese Verbindung, die man auch als Dimethylacetal des Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyds bezeichnen kann, entsteht, wenn man das Heptabromid so lange mit Methylalkohol kocht, bis Alles in Lösung gegangen ist. Man lässt dann erkalten, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag nach dem Trocknen aus Ligroïn um.

Glänzende, weisse Kryställchen vom Schmp. 116—118°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln, ausser Ligroïn.

0.1222 g Sbst.: 0.1992 g AgBr.

$C_{10}H_9O_2Br_5$. Ber. Br 69.32. Gef. Br 69.36.

Die entsprechende Diäthoxyverbindung, das Acetal des fünffach gebromten Aldehyds, wird in analoger Weise gewonnen und zweckmässig aus einem Gemisch von Aceton und Ligroïn umkrystallisirt.

Schön ausgebildete Prismen vom Schmp. 143°. Löslichkeitsverhältnisse wie die des Dimethoxykörpers.

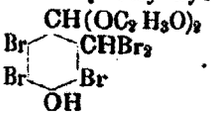
0.2030 g Sbst.: 0.3162 g AgBr.

$C_{13}H_{13}O_3Br_5$. Ber. Br 66.12. Gef. Br 66.28.

Diese Acetale werden von Säuren mit grösster Leichtigkeit gespalten. Löst man sie in kaltem Eisessig auf, oder leitet man Bromwasserstoff in ihre kalte alkoholische Lösung, so erhält man den zu Grunde liegenden fünffach gebromten Aldehyd (s. u.). Wegen dieser Unbeständigkeit gegen Säuren war es nicht möglich, eine Acetyl- oder Benzoyl-Verbindung dieser Substanzen darzustellen, vielmehr entstand bei diesen Versuchen regelmässig der Aldehyd.

In verdünntem kaltem Alkali lösen sich die Acetale ohne Zersetzung auf und werden auch nach längerem Stehen aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

1'.1'.3.4.6-Pentabrom-*p*-oxy-xylylidendiacetat,



Zu einer kochenden essigsauren Lösung des Heptabromids giebt man die zweifach molekulare Menge Natriumacetat, gleichfalls in Eisessig gelöst, kocht 4 Minuten und fällt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser.

Aus einem Gemisch von Ligroïn und Eisessig krystallisirt die Verbindung in schön ausgebildeten, wasserhellen Tafeln, die bei 155° schmelzen. Mit Ausnahme von Ligroïn ist die Substanz in organischen Mitteln leicht löslich.

0.1870 g Sbst.: 0.1582 g CO_2, 0.0272 g H_2O.

0.2246 g Sbst.: 0.3331 g AgBr.

$C_{12}H_9O_5Br_5$. Ber. C 22.75, H 1.42. Br 63.20.
Gef. » 23.08, » 1.62, » 63.10.

In verdünnten Alkalien löst sich der Körper auf, was dafür spricht, dass er ein normales Phenol, nicht ein den alkaliunlöslichen Bromiden entsprechendes Acetat ist. Damit steht auch im Einklang, dass er in kalter wässrig-acetonischer Lösung keine Essigsäure abspaltet und von siedenden Alkoholen nicht angegriffen wird. In alkalischer Lösung wird er rasch zu dem Pentabromoxyaldehyd verseift.

Leitet man Bromwasserstoff in eine alkoholische oder essigsaure Lösung des Diacetats, die auf etwa 50° erwärmt ist, so wird es

gleichfalls verseift; hierbei entsteht nicht das Heptabromid, sondern ebenfalls der Aldehyd, von dem sich das Diacetat ableitet.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Substanz in eine Triacetylverbindung, $C_6Br_3(CHBr_2)CH(OC_2H_3O)_2 . OC_2H_3O$, verwandelt. Man giesst die Reactionsflüssigkeit in Wasser und krystallisirt die ausgeschiedene, rasch erstarrende Masse aus Alkohol um.

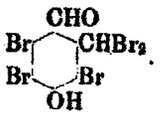
Glänzende Prismen vom Schmp. 132—133°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, ziemlich schwer in Alkohol.

0.1520 g Sbst.: 0.2112 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_6Br_5$. Ber. Br 59.27. Gef. Br 59.13.

Alkoholisches Alkali verseift den Körper zum Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd.

1'.1'.3.4.6-Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd,



Man kann diesen Körper direct aus dem Heptabromid durch Einwirkung von wässrigem Aceton darstellen, indessen pflegen die Ausbeuten dann schlecht zu sein. Zweckmässiger schlägt man den Umweg über die Acetale ein und verwandelt diese durch Kochen mit Eisessig in den Aldehyd. Folgendes Verfahren liefert vorzügliche Ausbeuten:

Heptabromid wird mit Alkohol bis zur völligen Lösung gekocht, die heisse Flüssigkeit dann in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und auf Thon abgepresst. Man kocht nunmehr dieses rohe Acetal mit überschüssigem Eisessig etwa 5 Minuten, fügt Wasser bis zur dauernden Trübung hinzu, kocht nochmals auf, filtrirt heiss und lässt das Filtrat erkalten. Der ausgeschiedene Aldehyd wird schliesslich noch mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen des Rohproductes kann durch nochmaliges Erhitzen unter Zusatz von Wasser eine weitere kleine Menge gewonnen werden.

Der Aldehyd krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmp. 168°. Er ist leicht löslich in Essigester, Benzol und Xylol, mässig in Eisessig, sehr schwer in Ligroïn.

0.3118 g Sbst.: 0.2048 g CO_2, 0.0216 g H_2O.
0.3468 g Sbst.: 0.2250 g CO_2, 0.0222 g H_2O.
0.1436 g Sbst.: 0.2536 g AgBr.
0.1290 g Sbst.: 0.2278 g AgBr.
0.1580 g Sbst.: 0.2802 g AgBr.

$C_8H_3O_2Br_5$. Ber. C 18.08, H 0.56, Br 75.34.
Gef. » 17.91, 17.69, » 0.77, 0.71, » 75.15, 75.13, 75.46.

In sehr verdünnten Lösungen von Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten löst sich der Körper klar auf; setzt man aber wenige Tropfen Kali- oder Natron-Lauge zu der Flüssigkeit hinzu, so scheiden sich die schwer löslichen Alkalisalze aus. Kohlensäure fällt den Aldehyd nicht aus seinen alkalischen Lösungen; auf Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäuren scheidet er sich unverändert wieder aus. Dreistündiges Digeriren mit Methylalkohol genügt, um den Aldehyd in sein oben beschriebenes Dimethylacetal umzuwandeln. Von Bromwasserstoff wird er weder in der Kälte noch in der Hitze verändert. Die Darstellung eines Oxims, Hydrazons oder Azins gelang nicht.

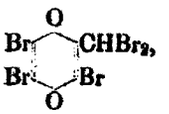
Kocht man den Aldehyd $^1/_2$ Stunde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung seine Acetylverbindung, $C_6Br_3(CHBr_2)(CHO)OC_2H_3O$, in hübschen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden.

Kleine, farblose Prismen. Schmp. 150°. In Alkohol und Ligroïn schwer löslich, leicht in den meisten anderen organischen Mitteln.

0.1732 g Sbst.: 0.2847 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br_5$. Ber. Br 69.81. Gef. Br 69.95.

Durch Oxydation wird der Aldehyd in das

1'.1'.3.4.6-Pentabromtoluchinon, 

verwandelt. Man erwärmt den Aldehyd mit der 10—15-fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 vorsichtig über freier Flamme, bis eine heftige Reaction eintritt, worauf man das Erhitzen unterbricht. Sobald die Reaction nachgelassen hat, erhitzt man weiter, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten fällt man das Chinon vorsichtig mit Wasser aus, befreit es durch häufiges Auswaschen von anhaftender Säure und krystallisirt es aus Eisessig um.

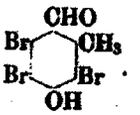
Die Verbindung bildet gelbe Prismen vom Schmp. 160°. Von Alkohol, Aether und Ligroïn wird sie schwer, von den anderen gebräuchlichen Mitteln ziemlich leicht aufgenommen.

0.1248 g Sbst.: 0.0744 g CO_2, 0.0054 g H_2O.

0.1581 g Sbst.: 0.2866 g AgBr.

$C_7HO_2Br_5$. Ber. C 16.25, H 0.19, Br 77.38.

Gef. » 16.26, » 0.48, » 77.13.

Tribrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd, 

Die Reduction des fünffach gebromten Aldehyds wird wie in analogen Fällen am besten mit Zinkstaub und Eisessig bewirkt. Man

löst den Aldehyd (1 Th.) in der 10-fachen Menge kochenden Eisessigs, lässt die Flüssigkeit auf etwa 80° abkühlen und fügt dann in kleinen Portionen ½ Th. Zinkstaub hinzu. Nach Beendigung der heftigen Reaction wird vom Zinkstaub abfiltrirt, das Filtrat gekühlt, darauf mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Körper abfiltrirt, getrocknet und aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt. Arbeitet man rasch, so sind die Ausbeuten gut; lässt man aber die heisse essigsaure Lösung zu lange mit dem Zink in Berührung, so geht die Reduction weiter und man erhält harzige Producte, deren weitere Verarbeitung nicht lohnt.

Der Körper krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 187 — 188° schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge. Von Benzol wird er mässig leicht, von Ligroïn schwer aufgenommen.

0.1948 g Sbst.: 0.1850 g CO_2, 0.0280 g H_2O.
0.1300 g Sbst.: 0.1958 g AgBr.

$C_8H_5O_2Br_3$. Ber. C 25.74, H 1.34, Br 64.34.
Gef. » 25.89, » 1.60, » 64.09.

Da die Acetylverbindung des Aldehyds nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden konnte, wurde zu seiner näheren Charakterisirung seine Benzoylverbindung nach dem von Einhorn und Hollandt[1]) angegebenen Verfahren dargestellt.

3 g Aldehyd wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit 3 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach 7 Stunden versetzte man die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte den entstandenen Niederschlag ab, befreite ihn durch Waschen mit Natronlauge von anhaftender Benzoësäure und krystallisirte ihn schliesslich aus Eisessig um.

Farblose Prismen vom Schmp. 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mässig in Eisessig, schwer in Ligroïn.

0.1842 g Sbst.: 0.1591 g AgBr.

$C_{15}H_9O_3Br_3$. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.46.

Wie mehrfach bei *p*-Oxyaldehyden beobachtet worden ist, wurde der vorliegende Aldehyd in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Dagegen gab er ohne Schwierigkeit ein Oxim.

Der dreifach gebromte Aldehyd wird unter gelindem Erwärmen in überschüssiger 10-procentiger Kalilauge — mindestens 3 Mol. Kali auf 1 Mol. Aldehyd — gelöst und allmählich mit einer wässrigen Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Sollte dabei eine Ausscheidung stattfinden, so fügt man so viel Kalilauge hinzu,

[1]) Ann. d. Chem. 301, 95.

bis die Lösung wieder klar ist. Man erwärmt darauf 1 Stunde auf dem Wasserbade, fällt das Oxim mit Essigsäure aus und krystallisirt es aus Eisessig um.

Bräunliche Nadeln. Schmp. 207°. Leicht löslich in Aether und warmem Alkohol, mässig in Eisessig, Benzol und Xylol, schwer in Ligroïn.

0.2240 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 759 mm).
0.1386 g Sbst.: 0.2020 g AgBr.

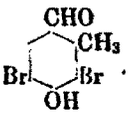
$C_8H_6O_2NBr_3$. Ber. N 3.61, Br 61.83.
Gef. » 3.73, » 62.01.

Oxydirt man den Tribrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd in derselben Weise, wie beim fünffach gebromten Aldehyd angegeben, mit Salpetersäure, so erhält man das Tribromtoluchinon, $C_6Br_3(CH_3)O_2$. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz das Präparat bei 234°.

0.1220 g Sbst.: 0.1904 g AgBr.

$C_7H_3O_2Br_3$. Ber. Br 66.85. Gef. Br 66.40.

Dibrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd,



Für die Synthese des eben beschriebenen dreifach bromirten Aldehyds wurde seine Stammsubstanz, der *m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd, nach den Angaben von Gattermann und Berchelmann[1]) aus m-Kresol, Blausäure und Salzsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt.

Lässt man auf diesen Aldehyd Brom einwirken, gleichgültig ob in Lösung oder nicht, ob bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade, ob mit oder ohne Bromüberträger, so erhält man regelmässig ein Dibromsubstitutionsproduct. In guter Ausbeute und rasch entsteht diese Verbindung, wenn man den Homo-*p*-oxybenzaldehyd in einer Schale mit wenig Eisessig befeuchtet, dann mit Brom — auf je 1 g Aldehyd 1 ccm Brom — versetzt, das Gemisch nach der heftigen Reaction etwa ¼ Std. bedeckt stehen lässt, dann das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt und den Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt.

Der Körper krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei 161—162° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht oder ziemlich leicht löslich.

0.1502 g Sbst.: 0.1920 g AgBr.

$C_8H_6O_2Br_2$. Ber. Br 54.42. Gef. Br 54.39.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1765 ff.

Das Oxim dieses Aldehyds, das in derselben Weise dargestellt wird wie das Oxim des dreifach gebromten Aldehyds, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 197°. In Aether ist die Substanz leicht löslich, wenig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroïn.

0.3142 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 760 mm).

$C_8H_7O_2NBr_2$. Ber. N 4.53. Gef. N 4.54.

Im Gegensatz zu dem Tribromaldehyd lässt sich der zweifach gebromte Aldehyd mit Hülfe von Kaliumpermanganat in die entsprechende Säure überführen. Man löst zu diesem Zweck den Aldehyd in überschüssiger 5-procentiger Natronlauge auf, lässt in der Kälte die berechnete Menge 1-procentiger Chamäleonlösung eintropfen und die Lösung darauf etwa 1 Std. stehen, fällt nach dem Filtriren die Säure durch Schwefelsäure aus und krystallisirt sie mehrfach aus Eisessig um.

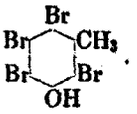
Die Dibrom-*p*-oxy-*o*-toluylsäure, $C_6HBr_2(CH_3)(OH)CO_2H$, bildet weisse Nädelchen, die bei 232° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Benzol und Ligroïn.

0.1506 g Sbst.: 0.1842 g AgBr.

$C_8H_6O_3Br$. Ber. Br 51.60. Gef. Br 52.05.

0.2000 g Sbst. neutralisirten 13.1 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH, statt ber. 12.9.

Alle Versuche, durch energische Bromirung den zweifach gebromten Aldehyd in den oben beschriebenen Tribrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd zu verwandeln, führten nicht zum Ziele, denn regelmässig entstand statt seiner das

Tetrabrom-*m*-kresol, 

Diesen Körper erhält man, wenn man den Dibromaldehyd mit Brom (auf 1 g Aldehyd 1 ccm Brom) 6—7 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Die Krystallmasse, die den Rohrinhalt bildet, wird mit Eisessig gewaschen, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom entstandenen Brom befreit und aus Eisessig umkrystallisirt.

Natürlich bildet sich die Verbindung auch, wenn man direct den *m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd in derselben Weise mit einer entsprechenden Menge Brom behandelt.

Noch einfacher lässt sich das Tetrabromkresol aus dem as. *o*-Xylenol gewinnen. Wird dieses Phenol mit Brom im Rohr erhitzt, so entsteht je nach der Höhe der eingehaltenen Temperatur entweder das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Pentabromid oder das Heptabromid des Xylenols oder ein Gemisch von beiden. Lässt

man aber feuchtes Brom bei Zimmertemperatur auf as. o-Xylenol einwirken, so wird eine Methylgruppe abgespalten und das Tetrabrom-*m*-kresol gebildet.

Um sicher nachzuweisen, dass die auf diesen verschiedenen Wegen erhaltene Bromverbindung thatsächlich ein Derivat des *m*-Kresols sei, wurde sie schliesslich zum Vergleich aus diesem Phenol dargestellt.

Die Umwandlung des *m*-Kresols in sein Tetrabromderivat vollzieht sich glatt, wenn man nach der Vorschrift von Bodroux[1]) trocknes Aluminiumbromid als Bromüberträger benutzt. 0.2 g Aluminium wurden in 10 ccm eiskaltem Brom aufgelöst und in diese Lösung bei Zimmertemperatur allmählich 2 g *m*-Kresol eingetragen. Nachdem die heftige Reaction vorüber war, liess man das Gemisch noch 10 Minuten stehen, trieb dann das Brom auf dem Wasserbad ab, kochte den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisirte schliesslich das Ungelöste aus Eisessig um.

Sämmtliche vier Präparate, aus den beiden Aldehyden, dem Xylenol und dem Kresol, schmolzen für sich oder mit einander gemischt bei 193—194° und erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch. Bodroux fand in Uebereinstimmung damit den Schmelzpunkt des Tetrabrom-*m*-kresols bei 194°.

0.1980 g Sbst.: 0.1404 g CO_2, 0.0192 g H_2O.
0.2437 g Sbst.: 0.1736 g CO_2, 0.0210 g H_2O.
0.2242 g Sbst.: 0.3960 g AgBr.
0.1701 g Sbst.: 0.3016 g AgBr.

$C_7H_4OBr_4$. Ber. C 19.81, H 0.94, Br 75.47.
Gef. » 19.34, 19.43, » 1.08, 0.96, » 75.16, 75.48.

Die Substanz krystallisirt in langen, dünnen Nadeln und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn. Von Alkalien wird sie leicht aufgenommen und auch nach langem Stehen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Die Acetylverbindung des Tetrabrom-*m*-kresols, die in üblicher Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt wird, bildet glänzende Nädelchen vom Schmp. 165—166°. In Eisessig und Ligroïn ist sie mässig, in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1066 g Sbst.: 0.1717 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_4$ Ber. Br 68.67. Gef. Br 68.52.

Die Benzoylverbindung des Phenols wurde nach der Einhorn'schen Methode dargestellt. Glänzende Blättchen aus Eisessig. Schmp. 153—154°. Etwas weniger löslich als die Acetylverbindung.

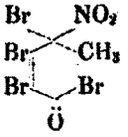
---

[1]) Compt. rend. 126, 1282.

0.1784 g Sbst.: 0.2535 g AgBr.

$C_{14}H_8O_2Br_4$. Ber. Br 60.60. Gef. Br 60.46.

Durch Digestion mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) auf dem Wasserbade wird das Tetrabrom-*m*-kresol in das oben erwähnte Tribromtoluchinon vom Schmp. 234° verwandelt.

Arbeitet man in der Kälte, so bildet sich zunächst als Zwischenproduct ein alkaliunlöslicher Nitrokörper, dem nach Zincke'scher Auffassung die Formel  zu ertheilen wäre. Man verreibt das fein gepulverte Phenol mit der 10–15-fachen Menge concentrirter Salpetersäure und lässt das Gemisch unter häufigem Umrühren stehen, bis eine Probe sich nicht mehr in Alkali löst. Man saugt dann ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet die Substanz auf Thon im Vacuum.

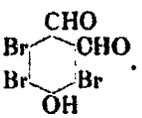
Das so gewonnene Rohproduct stellt gelbliche Krystalle dar, die sich an der Luft rasch tief gelb färben. Bei 88° schmilzt der Körper unter stürmischer Gasentwickelung. Wie bei anderen derartigen Körpern ist bereits das Rohproduct analysenrein.

0.3448 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 748 mm).

$C_7H_3O_3NBr_4$. Ber. N 2.99. Gef. N 3.31.

Bei allen Versuchen, den Körper umzukrystallisiren, zersetzte er sich, selbst wenn man kalte, ätherische oder alkoholische Lösungen freiwillig verdunsten liess. Meist waren die Zersetzungsproducte amorphe, roth gefärbte Massen, aus denen sich nichts Krystallisirtes isoliren liess.

Glatt verläuft dagegen die Zersetzung, wenn man den Nitrokörper mit der 10-fachen Menge Xylol etwa 20 Minuten kocht, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Beim Verdunsten des Xylols scheiden sich dann Krystalle aus, die sich mit Hülfe von Alkohol leicht reinigen lassen und sich als Tribromtoluchinon erweisen.

Tribrom-*p*-oxyphtalaldehyd,  .

Das geeignetste Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Dialdehyds ist der Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd (Schmp. 168°). Die Verarbeitung geschieht zweckmässig in kleinen Portionen.

5 g des feingepulverten, fünffach gebromten Aldehyds wurden mit 5 g Kalk und 1 L Wasser 4 Stunden unter Rückfluss gekocht, die

Flüssigkeit dann heiss filtrirt und aus dem Filtrat das Reactionsproduct durch Salzsäure ausgefällt.

Dieses Rohproduct schmolz in der Regel bei etwa 194° und war ein Gemisch von zwei Substanzen. Krystallisirte man die Masse vielfach aus siedendem Toluol um, so stieg der Schmelzpunkt der Krystallisationen allmählich, bis schliesslich ein Präparat gewonnen wurde, das constant bei 245—247° schmolz. Aus den Mutterlaugen liess sich ein Product herausarbeiten, das nicht ganz scharf gegen 200° schmolz.

Besser lässt sich die Trennung der beiden Substanzen mit Eisessig durchführen, in welchem die höher schmelzende beträchtlich schwerer löslich ist. Man kocht zu diesem Zweck das ursprüngliche Gemisch 1 Stunde mit verhältnissmässig sehr wenig Eisessig, filtrirt, lässt erkalten und sammelt die ausgeschiedenen Krystalle, die meist zwischen 220° und 230° schmelzen. Die Mutterlauge wird in Wasser gegossen und die ausgefallene Krystallmasse gleichfalls abfiltrirt. Beide Producte werden noch zweimal in gleicher Weise mit Eisessig behandelt; dann pflegt die Trennung vollständig zu sein.

Man erhält auf diese Weise in überwiegender Menge eine Verbindung, die bei 202° schmilzt und aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen und Nadeln krystallisirt. Von den meisten organischen Mitteln wird sie sehr leicht aufgenommen, ziemlich schwer von Benzol und Toluol, schwer von Ligroïn.

In geringerer Menge wird das bei 245—247° schmelzende Product gewonnen, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer oder schwer löslich ist. Es bildet sehr kleine, glänzende Prismen, die meist röthlich aussehen, durch Behandlung mit Thierkohle jedoch gänzlich entfärbt werden können.

Nach den Analysen scheinen beide Substanzen die gleiche Zusammensetzung zu besitzen.

0.1553 g Sbst. (202°): 0.1386 g CO_2, 0.0136 g H_2O.
0.1586 g Sbst. (246°): 0.1484 g CO_2, 0.0144 g H_2O.
0.1240 g Sbst. (246°): 0.1174 g CO_2, 0.0120 g H_2O.
0.1470 g Sbst. (246°): 0.1362 g CO_2, 0.0166 g H_2O.
0.1166 g Sbst. (Gemisch): 0.1686 g AgBr.
0.1588 g Sbst. (Gemisch): 0.2299 g AgBr.
0.1516 g Sbst. (202°): 0.2201 g AgBr.
0.1982 g Sbst. (246°): 0.2874 g AgBr.

$C_9H_3O_3Br_3$. Ber. C 24.80, H 0.78,
Gef. » 24.34, 25.52, 25.82, 25.26, » 0.97, 1.01, 1.08, 1.25.
Br 62.01.
» 61.52, 61.59, 61.77, 61.70.

In verdünntem Alkali sind beide Verbindungen ohne Veränderung löslich. Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Hydrazin konnte keine Umsetzung erzielt werden. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zerstörte die Substanzen. Bei der Digestion mit verdünnter Salpetersäure wurden sie in gelbliche, käsige Massen verwandelt, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Jeder der beiden Körper liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung. Es wurden Präparate aus dem Gemisch der beiden Aldehyde und aus den reinen Substanzen dargestellt. Das Gemisch der Acetate schmolz bei 187—188°; die aus reinem Aldehyd (Schmp. 202°) gewonnene Verbindung nicht ganz scharf bei 205—209°, das Derivat des Körpers vom Schmp. 245—247° bei 218—220°.

Beide Acetate krystallisirt man am besten aus Eisessig um. Sie bilden feine Nädelchen von ähnlichem Aussehen und sind in Ligroïn und Alkohol schwer, in Eisessig mässig, in Benzol leicht löslich.

0.1390 g Sbst. (Gemisch): 0.1831 g AgBr.
0.1483 g Sbst. (205—209°): 0.1944 g AgBr.
0.0906 g Sbst. (218—220°): 0.1192 g AgBr.
0.1436 g Sbst. (218—220°): 0.1890 g AgBr.

$C_{10}H_5O_4Br_3$. Ber. Br 55.94. Gef. Br 56.06, 55.77, 55.99, 56.02.

Bei der Digestion mit alkoholischem Kali liefert jedes Acetat das Phenol zurück, aus dem es entstanden ist.

Eine Umwandlung der beiden anscheinend isomeren Phenole oder ihrer Acetylverbindungen in einander konnte nicht beobachtet werden.

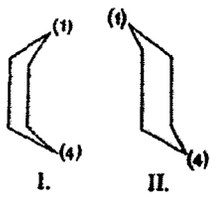
Ausschliesslich den niedriger schmelzenden Dialdehyd erhält man, wenn man den Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd (Schmp. 168°) mit Natriumacetat kocht und das durch Wasser ausgefällte Rohproduct mehrfach aus starker Essigsäure umkrystallisirt, oder zuvor mit alkoholischem Kali digerirt und dann mit Säure fällt. Bei der Reaction bildet sich zunächst die Diacetylverbindung, $C_6Br_3(OH)(CHO).CH(OC_2H_3O)_2$, die jedoch sehr leicht zum Dialdehyd vom Schmp. 202° verseift wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

455. Alfr. Werner und H. E. Conrad: Ueber die optisch-activen Transhexahydrophtalsäuren.

(Eingegangen am 21. October.)

Der Frage, ob im Hexamethylenring die sechs Kohlenstoffatome in einer oder in mehreren Ebenen liegen, kann man experimentell näher treten. Die theoretischen Consequenzen, die sich aus den verschiedenen Annahmen ergeben, weichen nämlich in zahlreichen Punkten von einander ab; trotzdem sind nur wenige der abweichenden Folgerungen der experimentellen Prüfung direct zugänglich; eine der letzteren hat die im Folgenden mitgetheilte Untersuchung veranlasst.



I. II.

Wie Sachse[1]) entwickelt hat, kann man für das Hexamethylen zwei räumliche Formeln ableiten, die der Bedingung genügen, dass die zum Ringschluss des Hexamethylens verwendeten Valenzen senkrecht aufeinander wirken; dieselben sind schematisch durch nebenstehende Bilder darstellbar.

Die beiden Formeln bieten, wie man sich am Modell leicht überzeugen kann, gegenüber der planen Anordnung Vorzüge, die nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Die Anordnung II, also die Transconfiguration, ist ein vollkommen symmetrisches Atomgebäude, in welchem sämmtliche Kohlenstoffatome, unter Wahrung der regulärtetraëdrischen Lagerung, gleichwerthige Stellungen zu je dreien in zwei parallelen Ebenen einnehmen; die Anordnung I, obwohl weniger symmetrisch, gestattet durch die der Cisstellung entsprechende Annäherung zweier Parakohlenstoffatome für die paracondensirten tricyclischen Ringsysteme, wie sie im Campher, im Cineol u. s. w. vorliegen, in eleganter Weise die Raumformeln zu construiren und in Folge dessen für die leichte Bildung und die Beständigkeit solcher Systeme eine plausible raumchemische Erklärung abzuleiten.

Diesen Vortheilen der räumlichen Formeln steht aber der Nachtheil entgegen, dass sie schon für Mono- und Disubstitutionsproducte des Hexamethylens bestimmte Isomerien voraussehen lassen, für die bis jetzt in den Thatsachen keine Bestätigung gefunden werden konnte.

Folgerungen anderer Art lassen sich aus den Raumformeln eine ganze Reihe ableiten; wir wollen hier jedoch nur diejenige näher betrachten, die wir einer experimentellen Prüfung unterworfen haben; es ist die folgende: Während bei Annahme ebener Lagerung der Hexamethylenkohlenstoffatome sich für die Hexahydrophtalsäure nur

[1]) Diese Berichte 23, 1363; Ztschr. f. phys. Chem. 10, 228.

dann eine Spiegelbildisomerie ableiten lässt, also eine Spaltung in optisch-active Componenten zu erwarten ist, wenn die Transsäure vorliegt, also nur bei der Verbindung, die dem Typus der Traubensäure entspricht, dagegen die damit isomere Cissäure vollkommen der Mesoweinsäure entspricht und somit intramolekular inactiv sein muss, so ergiebt sich bei räumlicher Anordnung der Kohlenstoffatome nach Schema II für die Cissäure ein Modell, dessen Bild und Spiegelbild nicht deckbar sind, wonach also die Cissäure in zwei räumlich asymmetrisch gebauten Molekülen auftreten sollte. Diese Asymmetrie könnte in ähnlicher Weise optische Activität bedingen, wie die Molekülasymmetrie der Inosite. Auch Schema I ergiebt bei Bindung der beiden Carboxyle an die Kohlenstoffatome 1 und 2 eine ähnliche Folgerung.

Diese Folgerungen haben wir experimentell geprüft und zu diesem Zweck Spaltungsversuche mit den durch die Untersuchungen von v. Baeyer[1]) bekannt gewordenen Hexahydrophtalsäuren durchgeführt. Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, aus der Cishexahydrophtalsäure eine active Modification abzuscheiden, während es relativ leicht möglich war, die Transhexahydrophtalsäure in ihre beiden optischen Antipoden zu zerlegen. Wenn der negative Erfolg unserer Spaltungsversuche bei der Cissäure unmöglich zu einem endgültigen Entscheid in der eingangs aufgeworfenen Frage verwerthet werden kann, so spricht das Resultat, unter Berücksichtigung der positiven Ergebnisse bei der Transsäure, doch dafür, dass die Annahme stabiler, räumlicher Lagerungen der Hexamethylenkohlenstoffatome nicht sehr wahrscheinlich ist.

Die Trennung der beiden optisch-activen Transhexahydrophtalsäuren gestaltet sich am einfachsten mit Hülfe der Chininsalze; die activen Säuren schmelzen bei 179—183°, während die *r*-Säure den Schmp. 215° zeigt; die activen Componenten schmelzen also tiefer als die racemische Säure.

Die Drehung ist nicht sehr gross, für α_D wurde +18.2 und −18.5 gefunden.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Anhydride der beiden activen Säuren; sie schmelzen nämlich bei 164°, während das *r*-Anhydrid bei 140° sich verflüssigt; die activen Anhydride schmelzen somit höher als das racemische Gemisch, gerade entgegengesetzt zum Verhalten der Säuren. Beim Uebergang der Säuren in ihre Anhydride tritt eine Umkehrung der Drehungsrichtung ein und zwar wurde bei den Anhydriden ein sehr grosses Drehungsvermögen beobachtet $\alpha_D = -76.17°$ und +75.8°. Es wurde noch von den Dimethylestern und den Methylestersäuren das Drehungsvermögen bestimmt;

[1]) Ann. d. Chem. 258, 213.

die folgende Uebersicht giebt ein Bild der bei den untersuchten Verbindungen beobachteten Daten.

	α_D	Schmelzpunkte	Schmelzpunkte der racemischen Gemische
d-Transsäure	+ 18.2°	179—183°	215°
l- »	— 18.3°		
d-Anhydrid	— 76.7°	164°	140°
l- »	+ 75.8°		
d-Dimethylester	+ 28.7°	unter 0°	33°
l- »	— 29.6°		
d-Methylestersäure	+ 26.5°	39°	96°
l- »	— 24.8°		

Experimenteller Theil.

Die Darstellung der beiden Hexahydrophtalsäuren erfolgte nach den Angaben von v. Baeyer[1]).

Spaltung der *r*-Transhexahydrophtalsäure.

Die ersten Versuche zur Spaltung der *r*-Transhexahydrophtalsäure in die optisch-activen Componenten wurden mit dem Cinchoninsalz ausgeführt; da jedoch weder aus wässriger noch aus alkoholischer Lösung ein krystallisirtes Salz erhalten werden konnte, so wurden sie abgebrochen. Die mit dem Strychninsalz versuchten Spaltungen verliefen resultatlos; die krystallinischen Abscheidungen, die erhalten wurden, hatten nämlich keine einfache Zusammensetzung; sie zeigten je nach der Krystallisation einen wechselnden, immer aber grösseren Gehalt an Säure, als einem einfachsauren Salze entsprochen hätte. Dieses eigenthümliche Verhalten wird durch die bei der Besprechung der Alkalisalze zu erörternden Beobachtungen einigermaassen verständlich. Dagegen erwies sich das Chinin schon bei den ersten Versuchen als ein geeignetes Mittel, die Trennung durchzuführen. Zwei Moleküle Chinin geben mit einem Molekül Transhexahydrophtalsäure, beide in alkoholischer Lösung vereinigt, ein sich abscheidendes, gut krystallisirendes Salz; beim Einengen der Mutterlauge bleibt ein Syrup zurück, aus dem sich direct keine feste Substanz mehr abscheiden lässt. Das erhaltene Salz schmilzt nach vorherigem Erweichen unscharf bei 195°; vollständig flüssig wird es erst bei 207°.

0.0018 g Sbst.: 5.55 ccm N (15°, 728 mm).

$C_{48}H_{60}N_4O_8$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.4.

[1]) Ann. d. Chem. 258, 214.

Die Untersuchung der Verbindung hat ergeben, dass in ihr das neutrale Chininsalz der Rechtstranshexahydrophtalsäure vorliegt, allerdings noch nicht vollständig rein, sondern etwas des noch zu besprechenden sauren Chininsalzes der Linkssäure enthaltend, wodurch auch der zu tief gefundene Stickstoffgehalt erklärt wird.

Im syrupartigen Rückstand findet sich die Linkssäure, an Chinin gebunden, vor. Zur Isolirung wird folgendermaassen verfahren: Der Syrup wird mit Wasser überschichtet, worauf er nach einiger Zeit zu einer festen Masse erstarrt, die getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Da im Alkohol ein Theil gelöst bleibt, so wird mit dem nach dem Verdunsten desselben bleibenden Rückstand dieselbe Operation wiederholt. Das durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol, der das überschüssige Chinin zurückhält, gereinigte Salz unterscheidet sich wesentlich von dem oben beschriebenen; die Untersuchung hat gezeigt, dass es ein saures Chininsalz der Linkssäure ist.

0.113 g Sbst.: 5.65 ccm N (14°, 717 mm).

0.126 g Sbst.: 6.72 ccm N (14°, 722 mm).

$C_{28}H_{36}N_2O_6$. Ber. N 5.64. Gef. N 5.62, 5.8.

Durch Zerlegen der Chininsalze mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern der entstandenen Lösungen gewinnt man die freien Säuren. In der berechneten Menge Normalnatronlauge aufgelöst, zeigen die in dieser Weise erhaltenen Säuren im 2 dm-Rohr eine Drehung von ± 2.4 bis ± 3.07, je nach den Darstellungen.

Die weitere Reinigung, respective vollständige Reindarstellung der activen Verbindungen gründet sich auf die Beobachtung, dass die racemische Säure in Wasser fast unlöslich ist, während die activen Componenten eine ziemlich beträchtliche Löslichkeit zeigen.

Die ganze Aufarbeitung der Chininsalze auf reine active Säuren gestaltet sich demnach in folgender Weise am einfachsten:

Die Chininsalze werden in fein zerriebenem Zustand successive in schwach erwärmte, verdünnte Schwefelsäure (conc. Säure : aq = 1 : 3) unter Umrühren eingetragen, wobei neue Mengen erst dann zugesetzt werden, wenn die vorhergehenden zerlegt sind. Sollte hierbei eine Ausscheidung der langen, faserigen Nadeln von schwefelsaurem Chinin erfolgen, so genügt die Zugabe von etwas mehr verdünnter Schwefelsäure, um sie wieder in Lösung zu bringen. Die saure wässrige Lösung wird hierauf mit Aether fünf bis sechs Mal ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, auf etwa $^2/_3$ eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Die erhaltenen Säuren werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis bei einer Temperatur von etwa 18° eine schwache Fällung eintritt; nach ein- bis zwei-stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt. Die saure wässrige Lösung wird ausgeäthert; aus den ätherischen Extracten

gewinnt man die reinen, optisch-activen Verbindungen, die, in der oben angegebenen Weise gemessen, eine Drehung von 3.12 — 3.15 zeigen. Die durch Schwefelsäure ausgefällte Substanz ist ein Gemisch von racemischer und activer Säure, aus dem man auf die soeben beschriebene Weise noch active Säure gewinnen kann.

d- und *l*-Transhexahydrophtalsäuren, $C_6H_{10}(COOH)_2$.

Die beiden activen Säuren werden beim Abkühlen ihrer heissen, concentrirten, wässrigen Lösungen als fein-krystallinische, weisse Pulver erhalten; sie zeigen ein sehr geringes Krystallisationsvermögen und sind in allen Lösungsmitteln leichter löslich, als die racemische Verbindung. Beim schnellen Erhitzen schmelzen die activen Verbindungen bei 179—183°, während die racemische Verbindung den Schmp. 215° zeigt.

Messungen des Drehungsvermögens der Säuren in trocknem Aceton, im 50 mm-Rohr bei 20° ergaben:

Menge der Säure	Gewicht des Lösungsmittels	d	p	α	α_D
Rechtssäure 0.1853 g	3.600	0.808	5.17	+0.38°	+18.2
Linkssäure 0.1135 g	1.402	0.821	7.49	−0.57	−18.5

Das specifische Drehungsvermögen der beiden activen Säuren beträgt somit etwas mehr als 18°.

Die Darstellung von Salzen der Transhexahydrophtalsäure bietet eigenthümliche Schwierigkeiten, indem einerseits die neutralen Salze der racemischen Säure ausserordentlich leicht löslich und wenig krystallisationsfähig sind und andererseits aus den Lösungen einer zur Hälfte abgesättigten Säure keine bestimmten Verbindungen zu erhalten sind, vielmehr der Procentgehalt an Kali in den auskrystallisirten Salzen, trotzdem dieselben wasserfrei sind, unter dem für saures Salz berechneten gefunden wird.

0.0849 g Sbst.: 0.0266 g K_2SO_4.
0.0690 g Sbst.: 0.0208 g K_2SO_4.

$C_8H_{11}O_4K$. Ber. K 18.57. Gef. K 14.02, 14.02.

Ganz die gleichen Erscheinungen beobachtet man bei den activen Säuren. Es krystallisiren aus den 1 Mol.-Gew. Alkali enthaltenden Lösungen der Säuren zwar saure Salze in schönen langen Nadeln aus, dieselben haben aber keine constante Zusammensetzung und sind immer reicher an Säure, als der Zusammensetzung eines einfach sauren Salzes entsprechen würde.

Es wurden folgende Analysenresultate erhalten:

$C_8H_{11}O_4K$.	Ber. K 18.57,		C 45.71.
Rechtssalz.	Gef. » 12.16, 12.28, 13.15, 13.13, 10.4,	»	50.13, 46.8, 48.8.
Linkssalz.	» » 11.2.		

Das Verhalten der Salze dieser Hexahydrophtalsäuren erinnert somit an dasjenige der fettsauren Alkalisalze, die bekanntlich durch Wasser in Alkali und saure Salze von verschiedener Zusammensetzung zerlegt werden. Die alkalischen Lösungen, durch Absättigen einer Normalnatronlaugelösung mit activer Säure dargestellt, zeigten folgende Constanten:

d = 1.054, Menge der gelösten Säure 2.2623, Gewicht 29.546 g, somit 9.419 g Salz auf 100 g Lösungsmittel, also p = 9.419. Temp. 20°, $\alpha_D \pm 15.7°$.

Es wurde noch constatirt, dass die specifische Drehung von neutralen Natriumsalzlösungen mit abnehmender Concentration zunimmt.

Anhydride der optisch-activen Transhexahydrophtalsäuren.

Zur Darstellung der activen Anhydride erwärmt man einen Theil der activen Säuren mit 4 Theilen Acetylchlorid auf dem Wasserbad etwas länger, als zum Lösen der Säuren nothwendig ist; die Reaction verläuft rascher, als bei der racemischen Verbindung.

Die Lösung wird über festem Aetzkali im Exsiccator verdunstet, die Krystallmasse abgesaugt, mit etwas trocknem Essigester gewaschen und aus warmem Essigester umkrystallisirt. Man erhält grosse, flache, sechsseitige, parallel den Kanten gestreifte und verzwillingte Tafeln vom Schmp. 164°. Es ist zu bemerken, dass auch aus Säuren, denen bis zu 5 pCt. inactiver Säure beigemischt sind, stets reines Anhydrid isolirt werden kann, wohl in Folge des viel höheren Schmelzpunktes der activen Anhydride. Der Schmelzpunkt dieser activen Verbindungen liegt höher, als derjenige des racemischen Gemisches, bei 140°; der äussere Habitus der Krystalle der racemischen Verbindung ist verschieden von demjenigen der activen Anhydride; im ersteren Falle beobachtet man scharf ausgebildete Nadeln, während die activen Verbindungen in breiten Tafeln krystallisiren.

0.1670 g Sbst. *d*: 0.3814 g CO_2, 0.0999 g H_2O.
0.0717 g Sbst. *l*: 0.1653 g CO_2, 0.0411 g H_2O.

	$C_8H_{10}O_3$.	Ber. C 62.3, H 6.5.
Rechtsanhydrid.	Gef.	» 62.3, » 6.6.
Linksanhydrid.	»	» 62.3, » 6.84.

Die beiden Anhydride sind in Aether wenig, leicht dagegen in trocknem Aceton löslich. Zum Umkrystallisiren verwendet man am besten warmen Essigester und lässt die Essigesterlösung im geschlossenen Raum über Paraffinschnitzeln verdunsten.

Aus einer ätherischen Lösung von gleichen Theilen Rechts- und Links-Anhydrid krystallisirt das racemische Anhydrid in Nadeln vom Schmp. 140°.

1. 0.1961 g Anhydrid der *d*-Säure lenkte, in 1.817 g Aceton gelöst, im 50 mm-Rohr die Polarisationsebene um 3.05° nach links ab. Die Dichte der Lösung war 0.816.

2. 0.1368 g Anhydrid der *l*-Säure drehte in 1.225 g Aceton + 3.11°; die Dichte der Lösung war 0.817.

Anhydrid	p	l	d	α	α_D
der *d*-Säure	9.74	0.5	0.816	— 3.05°	— 76.7°
der *l*-Säure	10.05	0.5	0.817	+ 3.11°	+ 75.8°

Zunächst fällt hier der Drehungswechsel auf, der beim Uebergang der Säuren in ihre Anhydride sich vollzieht, aber auch die sehr grosse specifische Drehung ist bemerkenswerth.

Dimethylester, $C_6H_{10}(COOCH_3)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden je 1.5 g der reinen Säuren mit 8.5 ccm wasserfreiem, 3½ pCt Salzsäure enthaltendem Alkohol etwa 5 Stunden gekocht; der Alkohol wurde hierauf abgedunstet und das zurückbleibende Oel mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. In Aether aufgenommen und mit geglühter Pottasche getrocknet, hinterliessen die ätherischen Lösungen farblose Oele; der Ester der Linkssäure war nahezu geruchlos, dagegen zeigte derjenige der Linkssäure auffallender Weise einen ziemlich starken Geruch.

Durch Verreiben eines Gemisches der beiden Ester im Eisgemisch wurde ein krystallisirtes Product erhalten, welches beim Einsäen den auf etwa — 10° abgekühlten *d*-Ester zum Erstarren brachte; aber schon bei — 5° schmolz die Substanz wieder zusammen. Es liegt somit der Schmelzpunkt der activen Ester weit unter demjenigen des racemischen, der sich nach v. Bayer bei 33° befindet.

d-Ester. 0.1087 g Sbst.: 0.2388 g CO_2, 0.0344 g H_2O.

l-Ester. 0.1413 g Sbst.: 0.3115 g CO_2, 0.1055 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.0, H 8.0.

Gef. » 59.9, 60.12, » 8.5, 8.3.

0.1924 g Ester der *d*-Säure, in 1.303 g Aceton gelöst, im 50 mm-Rohr zeigten eine Drehung von 1° 51′ nach rechts. Dichte der Lösung: 0.819.

0.1867 g Ester der *l*-Säure, in 1.227 g Aceton, im 50 mm-Rohr lenkten um 1° 59′ nach links ab. Dichte der Lösung 0.818.

Dimethylester	p	l	d	α	α_D
der *d*-Säure	12.87	0.5	0.819	+ 1.51°	+ 28.7°
der *l*-Säure	13.1	0.5	0.818	— 1.59°	— 29.6°

Monomethylester, $CH_3OOC.C_6H_{10}.COOH$,

a) der racemischen Säure.

1.5 g des aus Essigsäure krystallisirten Anhydrids werden in möglichst wenig absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbad gelöst

und einige Minuten gekocht. Der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Syrup erstarrt beim Reiben mit einem Glasstab vollständig zu schönen, sternartig gruppirten Krystallen vom Schmp. 82—87°, die in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol leicht löslich sind. In Alkali und Alkalicarbonat ist die Verbindung ebenfalls löslich, dagegen nicht in Wasser.

Die Verbindung wird am besten durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn gereinigt, sie schmilzt dann scharf bei 96°.

b) der activen Säuren.

Die Monomethylester der activen Säuren können in derselben Weise gewonnen werden, wie die entsprechende Verbindung der racemischen Säure. Das nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols zurückbleibende Oel wird durch Auflösen in wässriger Soda, Ausschütteln von etwas neutralem Ester mit Aether und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure, gereinigt. Die nach dem Verdampfen der scharf getrockneten Aetherlösungen gewonnenen öligen Estersäuren werden im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid zu einem dickflüssigen Syrup, der, mit einem Krystallsplitter von racemischer Estersäure eingeimpft, im Verlaufe einiger Tage zu klaren, durch die ganze Masse radial sich ausbreitenden Krystallnadeln erstarrt. Diese schmelzen etwa bei 39°.

Werden die beiden activen, öligen Estersäuren mit einander verrieben, so erstarrt das Gemisch sofort zu weissen Krystallen, die, mit Ligroïn gewaschen, bei 89° schmolzen.

Rac. Estersäure. 0.1004 g Sbst.: 0.2136 g CO_2, 0.0707 g H_2O.
d-Estersäure. 0.1564 g Sbst.: 0.3265 g CO_2, 0.1077 g H_2O.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.1, H 7.5.
Gef. » 58.4, 57.87, » 7.7, 7.75.

0.1869 g *d*-Estersäure, 1466 g Aceton, 50 mm Rohr, 20°, 1°24′ nach rechts, Dichte der Lösung 0.828.

0.1657 g *l*-Estersäure, 1299 g Aceton, 1°15′ nach links, Dichte: 0.827.

Monomethylester	p	l	d	α	α_D
der *d*-Säure	11.8	0.5	0.828	+ 1.24°	+ 26.5°
der *l*-Säure	11.2	0.5	0.827	— 1.15°	— 24.8°

Monoamid der racemischen Säure.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird reines Anhydrid in möglichst wenig Aceton gelöst und durch diese Lösung ein Strom von trocknem Ammoniak so lange durchgeleitet, bis das sich sofort ausscheidende Reactionsproduct an den Wandungen des Gefässes sich festgesetzt hat. Das Product besteht aus einer gallertartigen, durchsichtigen Masse. Die Acetonlösung wird abgegossen und der Rück-

stand in Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus, wobei das schwerlösliche Hauptproduct zurückbleibt. Man filtrirt die in Aether unlösliche Substanz ab und krystallisirt sie aus Aceton um, wobei körnige Krystalle vom Schmp. 196° erhalten werden.

0.0759 g Sbst.: 5.9 ccm N (17°, 717 mm).

0.0947 g Sbst.: 0.1965 g CO_2, 0.0715 g H_2O.

0.0759 g Sbst.: 5.5 ccm N (19°, 724 mm).

$C_8H_{13}O_3N$. Ber. C 56.2, H 7.6, N 8.2.

Gef. » 56.7, » 8.37, » 8.4, 7.89.

Das vorliegende Product ist somit das Monamid der Hexahydrophtalsäure. Es ist fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Essigester; in geringer Menge löst es sich in Aether, etwas mehr in Aceton. Alkalien nehmen es nicht auf; auf angefeuchtetem Lakmuspapier zeigt es deutlich saure Reaction.

Versuche zur Spaltung der Cis-Hexahydrophtalsäure

a) mit Chinin.

1 Mol.-Gew. feingepulverte Säure wurde, in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, zu einer alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Chinin gegeben. Nach Verlauf von 18 Stunden hatte sich ein Salz in flachen, runden Krystallaggregaten abgeschieden, welches aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.0952 g Sbst.: 4.95 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{28}H_{36}N_2O_6$. Ber. N 5.64. Gef. N 5.72.

Aus der concentrirten Mutterlauge wurde durch Eingiessen in Wasser noch etwas Salz gewonnen.

Beide aus diesen Chininsalzen isolirten Säuren waren inactiv.

b) mit Cinchonin.

2 Mol.-Gew. Cinchonin wurden in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gelöst, dazu wurde eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Säure in absolutem Alkohol gegeben und, da sich nichts ausschied, etwa die Hälfte des Lösungsmittels abdestillirt. Die Krystallisation erfolgte sehr unregelmässig; zunächst schieden sich nur geringe Salzmengen ab und dann bei sehr wenig weitergehender Concentration die Hauptmenge als zweite Fraction, während in den Mutterlaugen nur ein geringer Rest zurückblieb. Durch systematische fractionirte Krystallisation wurde deshalb die ganze Krystallmasse in zwei Hauptportionen zerlegt und aus diesen die Säuren freigemacht. In keinem Fall konnte eine Drehung beobachtet werden.

c) mit Coniin.

10.3 g Säure wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und 15 g Coniin zugegeben. Die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung

wurde in Essigester aufgenommen, aus welcher Lösung 6 g Salz krystallisirt erhalten wurden.

0.1400 g Sbst.: 5.75 ccm N (14°, 722 mm).

0.0781 g Sbst.: 3.2 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{16}H_{29}O_4N$. Ber. N 4.66. Gef. N 4.57, 4.47.

Es lag somit ein saures Coniinsalz vor. Dasselbe wurde durch Schwefelsäure zerlegt und die ausgeätherte Säure auf ihr Drehungsvermögen untersucht; sie war inactiv.

Auch die Säure, die sich noch als Coniinsalz in den Mutterlaugen befand, zeigte keine Drehung.

Es sind somit sämmtliche Versuche, die Cishexahydrophtalsäure in optisch-active Componenten zu spalten, gescheitert.

Zur Charakteristik der Cishexahydrophtalsäure mag noch angeführt werden, dass man durch Lösen von einem Mol.-Gew. derselben in 1 Mol.-Gew. titrirter Kalilauge ein saures Kaliumsalz darstellen kann, welches, mit 3 Mol. Wasser krystallisirend, in Form kleiner Nadeln erhalten wird.

0.1098 g Sbst.: 0.0356 g K_2SO_4.

0.0915 g Sbst.: 0.0295 g K_2SO_4.

0.0936 g Sbst.: bei 120°, 0.013 g Gewichtsverlust.

0.0625 g Sbst.: 0.1258 g CO_2, 0.0595 g H_2O.

$C_8H_{11}O_4K + 3\,H_2O$. Ber. K 14.07, H_2O 20.5, C 36.5, H 6.48.

Gef. » 14.45, 14.44, » 20.8, » 36.6, » 6.94.

Die Cissäure unterscheidet sich somit in dieser Hinsicht von der Transsäure, von der kein bestimmtes saures Salz erhalten werden konnte.

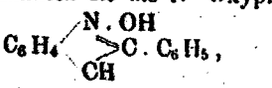
Universität Zürich, October 1899.

---

456. M. Henze: Versuche zur Darstellung des Phenylindoxyls.

(Eingegangen am 6. November.)

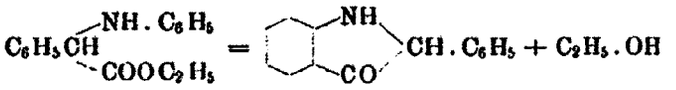
E. Fischer hat vor längerer Zeit durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf α-Benzoïnoxim einen Körper erhalten, den er als α-Phenylindoxyl ansprach. (Diese Berichte 28, 585.) Später, namentlich als durch Reissert auch Derivate des am Stickstoff hydroxylirten Indols bekannt wurden, zog E. Fischer auch die zweite, noch mögliche Formulirung, nämlich die als N-Oxyphenylindol,



in Betracht. (Diese Berichte 29, 2062.) Die hierüber zur Entscheidung angestellten Versuche erlaubten jedoch keinen Schluss auf die Constitution.

Ich hatte gehofft, das Phenylindoxyl nach einer einwandsfreien synthetischen Methode zu erhalten; trotz vielfacher Versuche ist es mir leider nicht geglückt. Da jedoch einige erwähnenswerthe Thatsachen hierbei resultirten, möchte ich diese mittheilen.

Den ersten Ausgangspunkt bildete die Anilidophenylessigsäure, $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).COOH$, resp. deren Ester. Den letzteren gewann ich durch Zusammenbringen von Bromphenylessigester, erhalten durch Bromirung der Phenylessigsäure nach Volhard, mit der doppelt berechneten Menge Anilin. Das Gemisch erstarrt sehr bald unter bedeutender Erwärmung. Zur Vollendung der Reaction wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und die Masse sodann in salzsäurehaltigem Wasser gut zerrieben. Nach dem Absaugen von der salzsauren Anilinlösung krystallisirt man den Phenylanilidoessigester aus verdünntem Alkohol oder Aether um. Aus letzterem namentlich erhält man glänzend weisse Krystalle vom Schmp. 89—90°. Nach der Angabe von Stöckenius (J. 1878, 779) soll er gelbe Nadeln vom Schmp. 83° bilden. Der Ester destillirt unzersetzt bei 325—330°. Ich hatte anfangs gehofft, durch diese Destillation unter Alkoholabspaltung Ringschluss zu bewirken, analog wie dies R. Blank (diese Berichte 31, 1812) beim Anilidomalonester beobachtet hat. Der Vorgang würde dem Schema



entsprechen.

Ebenso wenig gelang die Alkoholabspaltung mit concentrirter Schwefelsäure bei den verschiedensten Temperaturen. Es trat immer nur Verseifung ein.

Auch die Schmelzversuche mit Chlorzink führten zu keinem Resultat. Wurden die Schmelzen in Wasser gelöst, so blieb als Rückstand ein schmieriger Körper, der sich nicht anders reinigen liess, als dadurch, dass ich ihn in Alkohol oder Aether löste und mit Petroläther ausfällte. Wiederholt man dies mehrmals, so erhält man ein weisses, zartes Pulver, welches sich sehr leicht an der Luft grünlich färbt und durch Feuchtigkeit oder geringe Mengen organischer Lösungsmittel wieder schmierig wird. Der Körper hat saure Eigenschaften, und seine Verbrennung lieferte Zahlen, die auf eine Säure $C_6H_5.N[CH(C_6H_5).COOH]_2$ deuten durften.

0.1564 g Sbst.: 0.4184 CO_2, 0.0816 H_2O.

0.1657 g Sbst.: 0.4451 CO_2, 0.0826 H_2O.

$C_{22}H_{19}O_4N$. Ber. C 73.13, H 5.26.

Gef. » 72.97, 73.26, » 5.79, 5.78.

Die Säure würde demnach aus 2 Mol. Anilidophenylessigsäure unter Austritt von Anilin entstanden sein, wie das Schema

$$C_6H_5 . N - CH . (C_6H_5) . COOH$$
$$\quad\quad H$$
$$\quad\quad H$$
$$C_6H_5 . N . CH . (C_6H_5) . COOH$$

zeigt. Der Schmp. ist unscharf. Gegen 90° schon beginnt die Substanz zu sintern, und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens ist sie bei 105—110° zu einer tiefgrünen Flüssigkeit geschmolzen.

Um Aufschluss über die Richtigkeit obiger Vermuthung zu erlangen, suchte ich diese bisher unbekannte Säure, die sich als

Phenylimidodiphenyldiessigsäure

bezeichnen liesse, auf anderem Wege darzustellen. Wie die Formulirung

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . COOH \\ \quad\quad Br \\ \quad\quad H \\ C_6H_5 . N \\ C_6H_5 . CH . COOH \end{matrix} = HBr + C_6H_5 . N \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH . COOH \\ CH . COOH \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

zeigt, muss dies durch Vereinigung von gleichen Mol.-Gew. Bromphenylessigsäure und Anilidophenylessigsäure gelingen. Schmilzt man die beiden Säuren in diesem Verhältniss zusammen, setzt 1 Mol.-Gew. geschmolzenes Natriumacetat zu, um die Bromwasserstoffabspaltung zu begünstigen, und hält die Temperatur ca. 2 Stunden auf etwas über 100°, so resultirt eine tiefgrüne Schmelze. In Ammoniumcarbonat ist dieselbe nahezu völlig löslich. Beim Ansäuern fällt ein schwach grünlich gefärbter, flockiger Körper aus, mit allen Eigenschaften der oben beschriebenen Säure. Da, wie schon gesagt, keine Neigung zur Krystallisation vorhanden ist, musste die Substanz durch Ausfällen mit Petroläther gereinigt werden.

Die nicht sehr gut stimmenden Resultate der oftmals wiederholten Analysen möchte ich der durch Grünfärbung angedeuteten leichten Veränderlichkeit der Substanz zuschreiben, nicht minder auch der Unmöglichkeit, dieselbe umzukrystallisiren.

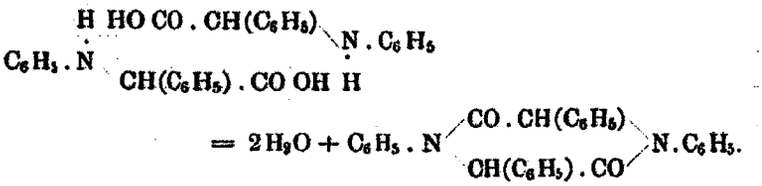
Die Verbrennung ergab:

0.1077 g Sbst.: 0.2862 g CO_2, 0.0548 g H_2O.
0.1181 g Sbst.: 0.3192 g CO_2, 0.0607 g H_2O.
0.2057 g Sbst.: 7 ccm N (22°, 757.5 mm).

$C_{22}H_{19}O_4N$. Ber. C 73.13, H 5.26, N 3.88.
Gef. » 72.47, 73.64, » 5.65, 5.69, » 3.84.

Bemerkt sei noch, dass die Anilidophenylessigsäure leicht durch Kochen ihres oben erwähnten Esters mit der doppelt berechneten Menge wässrigen Kaliumhydrats erhalten wurde. Die Säure bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen, die ziemlich scharf bei 183° schmelzen. Die gleiche Säure soll nach J. 1878, 779 bei 164—168° sich zersetzen und nach Ber. 15, 2031 bei 173—174° sublimiren.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass die wasserentziehende Kraft des Chlorzinks auch so auf die Anilidophenylessigsäure gewirkt hatte, dass unter Austritt von 2 Mol. Wasser aus 2 Mol. der Säure ein Tetraphenyl-β,δ-diacipiperazin entstanden war.



Als Vergleichsmaterial wurde das

Tetraphenyl-β,δ-diacipiperazin

dargestellt. Die Anilidophenylessigsäure wurde zu dem Zweck mit soviel Essigsäureanhydrid versetzt, dass in der Wärme Alles gelöst war, und die Temperatur 2 Stunden auf 155° erhalten. Geht man mit der Temperatur zu hoch, so resultiren leicht Schmieren. Das Reactionsproduct, in welchem sich das Piperazin bereits ausgeschieden hat, wird in Wasser gegossen, worin es nach kurzer Zeit fest wird. In einer Reibschale zerreibt man es gut in verdünntem Ammoniak, filtrirt nach sorgfältigem Auswaschen und trocknet. Das ammoniakalische Filtrat scheidet nach dem Ansäuern geringe Mengen eines Körpers ab, der wohl eine acetylirte Anilidophenylessigsäure darstellen mag. Das Piperazin selbst wurde mit Alkohol und Aether ausgekocht, zur weiteren Reinigung in Anilin gelöst und mit Aether gefällt. Es stellt so ein weisses Pulver dar, welches sich bei ca. 260° unter Verkohlung zersetzt.

0.2341 g Sbst.: 14 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{28}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 6.70. Gef. N 6.72.

Lag thatsächlich das erwartete Tetraphenyl-β,δ-diacipiperazin vor, so musste bei der Aufspaltung wieder Anilidophenylessigsäure regenerirt werden. Die Spaltung gelang, wie Bischoff bei anderen Piperazinen nachgewiesen hat (diese Berichte 25, 2277), mit amylalkoholischem Natrium. Ein Gewichtstheil des Piperazins wurde mit der 10-fachen Menge Amylalkohol und der 4-fachen Menge Natrium 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Verdampfen des

Alkohols wird in Wasser gelöst, worauf beim Ansäuern nahezu die theoretische Menge an Anilidophenylessigsäure (Schmp. 183°) ausfällt.

Zu weiteren Versuchen, zum Phenylindoxyl zu gelangen, diente noch die Benzylanthranilsäure und die Anthranilphenylessigsäure.

Benzylanthranilsäure, $HOOC.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$.

Die besten Resultate wurden bei der Darstellung erhalten durch Erhitzen einer wässrig-alkoholischen Lösung gleicher Mol.-Gew. Anthranilsäure und Benzylchlorid, wobei zur Beförderung des Salzsäureaustrittes kleine Marmorstückchen zugegeben wurden. Natriumacetat oder Natriumcarbonat zu letzterem Zwecke zu verwenden, war nicht so günstig. Nach 2-stündigem Erhitzen lässt man erkalten, saugt die ausgeschiedene Säure ab und krystallisirt aus Alkohol um. Man erhält feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 176°.

0.2019 g Sbst.: 0.5466 g CO_2, 0.1089 g H_2O.

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 74.00, H 5.73.
Gef. » 73.84, » 5.99.

Claus (diese Berichte 16, 1285) hat diese Säure bei der Spaltung des Chinolinbenzylchlorids beobachtet.

Die bereits erwähnte Anthranilphenylessigsäure,

$HOOC.C_6H_4.NH.CH(C_6H_5).COOH$,

erhielt ich zunächst als sauren Ester bei der Vereinigung von Anthranilsäure mit Bromphenylessigester. Aequimolekulare Mengen davon wurden mit der zur Bindung der frei werdenden Bromwasserstoffsäure nöthigen Menge Natriumacetat gemischt und in alkoholischer Lösung unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung scheidet nach dem Erkalten die Estersäure, $HOOC.C_6H_4.NH.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$, ab. Diese bildet nach dem Umkrystallisiren weisse Nadeln vom Schmp. 175—176°.

0.2153 g Sbst.: 9.4 ccm (24°, 745 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.79.

Verseift man diese Estersäure mit wässrigem Alkali, so bekommt man die entsprechende Säure. Sie zeigt keine grosse Krystallisationstendenz. Aus heissen alkoholischen Lösungen fällt sie beim Zusatz von Wasser fein krystallinisch aus. Schmp. 227° unter Zersetzung.

0.2046 g Sbst.: 9.8 ccm (23°, 752 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. N 5.16. Gef. N 5.34.

Von den beiden zuletzt erwähnten Säuren hatte ich, namentlich von letzterer, erwartet, dass man durch Schmelzen mit gepulvertem Aetzkali das Phenylindoxyl erhalten würde. Es sei nur erwähnt, dass nach einem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik [1]) aus

[1]) Diese Berichte 29, Ref. 250.

der Säure $HOOC.C_6H_4.NH.CH_2.COOH$ in dieser Weise Indoxylsäure oder auch Indoxylkalium entsteht.

Ich war erstaunt, wie beständig sich die obengenannten Säuren erwiesen. Nach dem Schmelzen mit Aetzkali bei 200—300° wurden sie nahezu völlig unverändert zurück erhalten.

Leipzig, October 1899. I. Chemisches Universitätslaboratorium.

---

467. H. Labhardt und K. von Zembrzuski: Ueber unsymmetrische, disubstituirte Hydrazine.

(Eingegangen am 6. Nov., mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Hydrazone der einfachen Aldehyde, wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd u. s. w., sind weiss oder nur schwach gelb gefärbt. Sobald man aber in diese Verbindungen eine Nitrogruppe, sei es in den Aldehyd, sei es in den Phenylhydrazinkern einführt, resultiren stark roth oder gelb gefärbte Körper, deren Sulfosäuren sogar, wie neuerdings Noelting und Hanzlik nachgewiesen haben, wirkliche Farbstoffe sind, welche Wolle und Seide aus saurem Bade anfärben.

Die Aldehydderivate der secundären Hydrazine waren bisher noch sehr wenig untersucht; man kannte nur die Abkömmlinge des Benzaldehyds. Es schien uns deshalb interessant, auch die Verbindungen der unsymmetrischen Hydrazine mit den Nitrobenzaldehyden darzustellen, um ihre Farbe kennen zu lernen. Es hat sich herausgestellt, dass diese Derivate denjenigen der primären Hydrazine durchaus analog sind. In Folgendem mögen diese Körper kurz beschrieben werden.

p-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon,

$$(C_6H_5)(CH_3)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{4}{N}O_2.$$

Wird durch Condensation äquimolekularer Mengen von *p*-Nitrobenzaldehyd und α-Methylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Bildet kleine, rothe Krystallchen, welche von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Schmelzpunkt 132°.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.65.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Methyliren des *p*-Nitrobenzylidenphenylhydrazons erhalten. 2 g des letzteren werden in Alkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat (32 g Holzgeist auf 2.3 g Natrium) versetzt. Das grün gefärbte Gemenge wird nun mit Jodmethyl gelinde auf dem Wasserbade

erwärmt. Nach einiger Zeit wird abfiltrirt und die Lösung erkalten gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus heissem Wasser gereinigt. Schmp. 132°. Ausbeute 2 g.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.67.

m-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(CH_3)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2$.

Schmp. 112°. Rothe Krystalle. Löslich in den üblichen organischen Solventien.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 65.88, H 5.49, N 16.47.
Gef. » 65.94, » 5.61, » 16.58.

o-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(CH_3)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{2}{N}O_2$.

Intensiv roth gefärbte Krystalle. Löslichkeit wie bei den schon beschriebenen Verbindungen. Schmp. 77°.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.63.

o-Oxybenzylidenmethylphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(CH_3)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{2}{O}H$.

Weisse Nadeln. Schmp. 71°. Wird von alkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe gelöst.

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. N 12.38. Gef. N 12.51.

p-Nitrobenzylidenäthylphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(C_2H_5)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{4}{N}O_2$.

Rothe Krystalle. Schmp. 131°. Wird von den üblichen organischen Lösungsmitteln leichter, als das entsprechende Methylderivat aufgenommen.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 66.91, H 5.57, N 15.61.
Gef. » 66.80, » 5.45, » 15.75.

Es gelang uns nicht, in ähnlicher Weise wie beim Methylderivat diese Verbindung aus *p*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon durch Erwärmen mit Natriumäthylat und Jodäthyl auf dem Wasserbade zu erhalten.

m-Nitrobenzylidenäthylphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(C_2H_5)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2$.

Rothe Krystalle. In den gewöhnlichen organischen Solventien viel leichter löslich, als das entsprechende Methylderivat. Schmp. 114°.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.73.

o-Nitrobenzylidenäthylphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(C_2H_5)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{2}{N}O_2$.

Gelbbraune Nadeln. Schmp. 44°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.84.

p-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(C_6H_5)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{2}{N}O_2$.

Gelbbraune Krystalle. Schmp. 131°. Löslich wie die oben beschriebenen Verbindungen.

$C_{19}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.42.

m-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(C_6H_5)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2$.

Gelbbraune Nadeln vom Schmp. 119—120°.

$C_{19}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.41.

o-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(C_6H_5)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{2}{N}O_2$.

Gelbrothe Krystalle. Schmp. 146°.

$C_{19}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.37.

o-Oxybenzylidendiphenylhydrazon,

$(C_6H_5)(C_6H_5)N.N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{2}{O}H$.

Weisse Nadeln. Schmp. 139°.

$C_{19}H_{16}N_2O$. Ber. C 79.16, H 5.55, N 9.72.
Gef. » 79.03, » 5.66, » 9.83.

α-*p*-Tolylmethylhydrazin, $\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{4}{N}(CH_3).NH_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Ueberführen des Monomethyl-*p*-toluidins mittels Salzsäure und Natriumnitrit in Monomethylnitroso-*p*-toluidin[1]) und Reduction des letzteren.

40 g Monomethylnitroso-*p*-toluidin wurden in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, mit 28 g Eisessig versetzt und allmählich Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Die hierbei eintretende Temperaturerhöhung muss durch Umrühren und Kühlen des Gefässes gemässigt werden. Die Temperatur des Gemisches darf 20° nicht übersteigen. Die Reaction ist als beendet anzusehn, wenn auf Zusatz neuer Portionen Zinkstaub keine merkliche Temperatursteigerung mehr stattfindet. Es wird nun kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann heiss filtrirt, der Alkohol aus dem Filtrate abgedampft und der Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt. Das

[1]) Thomsen, diese Berichte 10, 1584; Bamberger und Wulz, ebenda 24, 2081.

in der Flüssigkeit befindliche essigsaure Salz des Hydrazins wird in der Wärme mit concentrirter Natronlauge zersetzt, die freie Base in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers im Vacuum destillirt.

Es gelang uns nicht, das Hydrazin zum Erstarren zu bringen. Zur Analyse wurde das salzsaure α-*p*-Tolylmethylhydrazin verwendet.

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3) . NH_2, HCl.$$

0.188 g Sbst.: 0.3855 g CO_2, 0.126 g H_2O.
0.086 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 736 mm).

$C_8H_{13}N_2Cl$. Ber. C 55.81, H 7.55, N 16.27.
Gef. » 55.92, » 7.44, » 16.43.

Das Hydrazin ist leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, dagegen sehr schwer in Wasser.

Fehling'sche Lösung wird selbst beim Kochen kaum reducirt. An der Luft färbt sich das Hydrazin bald dunkel. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es zersetzt. Das Chlorhydrat wird am besten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Hydrazins bereitet. Zur weiteren Reinigung kann der so erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Die mit diesem Hydrazin dargestellten Condensationsproducte seien im Folgenden kurz beschrieben.

p-Nitrobenzyliden-*p*-tolylmethylhydrazon,

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3) . N : \overset{1}{C}H . C_6H_4 . \overset{4}{N}O_2.$$

Rothe Krystalle. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 143°.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 66.91, H 5.57, N 15.61.
Gef. » 66.81, » 5.56, » 15.72.

m-Nitrobenzyliden-*p*-tolylmethylhydrazon,

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3) . N : \overset{1}{C}H . C_6H_4 . \overset{3}{N}O_2.$$

Ziegelrothe Krystalle. Schmp. 150.5°.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.70.

o-Nitrobenzyliden-*p*-tolylmethylhydrazon.

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3) . N : \overset{1}{C}H . C_6H_4 . \overset{2}{N}O_2.$$

Rothe Krystalle. Schmp. 90.5°.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.72.

o-Oxybenzyliden-*p*-tolylmethylhydrazon,

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3) . N : \overset{1}{C}H . C_6H_4 . \overset{2}{O}H.$$

Schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 85—86°.

$C_{15}H_{16}N_2O$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.80.

Mühlhausen i. E. Chemieschule.

458. A. Stavenhagen: Zur Kenntniss des Wolframs. Herstellung von Wolfram unter Anwendung flüssiger Luft.

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Um die Temperatur bei der Bd. 32, S. 1513 der Berichte beschriebenen Darstellungsmethode von Wolfram möglichst zu steigern, wurde das Reactionsgemisch in einem Chamottetiegel nach vorherigem Anrühren mit etwa $^1/_3$ Vol. flüssiger Luft zur Entzündung gebracht; die flüssige Luft setzte ich dem Wolframsäure-Aluminium-Gemenge stets unmittelbar vor dem Einbringen in den Tiegel zu und wandte niemals mehr als etwa 50g Reactionsgemisch auf einmal an. Nach dem Erkalten der den Tiegel bis zum Rande anfüllenden, weissglühenden Masse erhielt ich einen sehr gut durchgeschmolzenen Wolframregulus, der nur geringe Mengen von Aluminium enthielt. In seinen Eigenschaften glich er durchaus dem in meiner I. Mittheilung beschriebenen Wolfram und hatte die Anwendung der flüssigen Luft, ausser der bequemeren Handhabung gegenüber dem Einblasen von Sauerstoff in das Reactionsgemisch, vor Allem die Darstellung von fast reinem Wolframmetall ermöglicht.

L. A. Hallopeau (C. r. d. l'Acad. d. sciences 127, 755—56) macht die Angabe, dass bei der Elektrolyse von Natrium- und Kalium-Parawolframat Alkaliwolframate entstehen. Wird dagegen Lithiumparawolframat in einem Porzellantiegel auf ca 1000° erhitzt, 3 Stunden der Einwirkung eines Stromes von 3 Amp. und 15 Volt unterworfen, die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser, concentrirter Salzsäure und siedender 20-procentiger Lithiumhydroxydlösung behandelt, so erhält man krystallisirtes Wolfram mit ca. 6 pCt. Platin verunreinigt.

Das von mir verwendete Lithiumparawolframat stellte ich nach den Angaben von Scheibler (J. f. prakt. Chem. 88 [1861], 295) her und erhielt die Verbindung in gut ausgebildeten Krystallen mit den von Scheibler beschriebenen Eigenschaften. Das Lithiumparawolframat wurde in einem geräumigen Platintiegel geschmolzen, mit dem Gebläse erhitzt und sodann unter Anwendung einer Platinelektrode mit einem Strome von 3.5 Amp. und 12 Volt elektrolysirt. Beim Herausheben der Elektrode hatten sich sehr schön ausgebildete Krystalle an derselben abgeschieden, als die Abscheidungen aber mit verdünnter Kalilauge, Salzsäure und Wasser behandelt wurden, erhielt ich gut ausgebildete, ziemlich grosse Krystalle von schwarzblauer Farbe, die sich als Lithium-Wolfram-Bronze, wie sie von Scheibler l. c. zuerst beschrieben und von v. Knorre (J. f. prakt. Chem. [2] 27, 70) untersucht ist, erwiesen. Wolfram-

metall konnte ich nach den Angaben von Hallopeau nicht erhalten, auch nicht bei Anwendung einer Stromstärke von 3 Amp. und 15 Volt.

Bisher war die Darstellung der Lithiumwolframbronze nur durch Reduction mit Zinn (Scheibler; v. Knorre) gelungen, nicht aber auf elektrolytischem Wege. Die günstigsten Ausbeuten erhielt ich bei Anwendung eines Stromes von 3 Amp. und 4 Volt. Obwohl das Lithiumparawolframat wiederholt umkrystallisirt wurde, gelang es mir nicht, ein vollständig von Kalium und Natrium freies Präparat herzustellen. Wie die spektroscopische Untersuchung aber zeigte, trat ein geringer Kaliumgehalt nur in der zu Anfang ausgeschiedenen Lithiumbronze auf, nicht aber auch bei den späteren Abscheidungen.

Analyse. 1.4087 g nahmen beim Erhitzen im Sauerstoffstrom um 0.0163 g zu = 1.157 pCt. (1.125 pCt. v. Knorre) zu; der Wolframgehalt wurde nach der Wöhler'schen Methode ermittelt und wurden in 1.421 g oxydirter Substanz 1.3768 g WO_3 = 96.889 pCt. (96.90 pCt. v. Knorre) gefunden.

Anorg. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule Berlin.

459. A. Stavenhagen: Herstellung von Molybdän und Uran mit Hülfe flüssiger Luft.

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Genau in derselben Weise, wie beim Wolfram beschrieben, wurde flüssige Luft auch bei der Darstellung des Molybdäns und Urans verwendet. Beim Molybdän war die Ausbeute an Metall der Flüchtigkeit der Molybdänsäure wegen nicht besonders günstig, beim Uran dagegen bewährte sich die Anwendung flüssiger Luft ganz besonders. Ein der Gleichung $UrO_3 + 2Al = Ur + Al_2O_3$ entsprechendes Gemisch von Uransäure und Aluminium, unter Anwendung eines geringen Ueberschusses vom letzteren Metall, liess sich nur sehr schwierig entzünden und verglimmte langsam, ohne einen Regulus zu liefern. Bei Anwendung von ca. 20 ccm flüssiger Luft auf etwa 30 g Gemisch trat jedoch sehr energische Reaction unter blendender Lichterscheinung ein; auf dem Boden des Tiegels fand ich nach dem Erkalten einen gut durchgeschmolzenen Uranregulus vor. Ueber die weitere Untersuchung des so erhaltenen Molybdäns und Urans soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Anorg. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule Berlin.

460. A. Hantzsch: Zur Charakteristik von schwachen Säuren und von Pseudosäuren.

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Als »Pseudosäuren« habe ich bekanntlich an sich indifferente oder kaum saure Stoffe bezeichnet, welche im Gegensatz zu echten Säuren nicht direct salzbildend sind, sondern durch Basen unter Atomverschiebung in Salze echter Säuren umgewandelt werden[1]). Eine Pseudosäure ist demnach constitutiv verschieden von den aus ihr indirect ableitbaren Salzen. Als Beispiele dienen folgende Stoffe:

Pseudosäuren:	Salze der echten Säuren:
Echte Nitrokörper, $R.CH_2.NO_2$.	Isonitrosalze, $R.CH{:}NO.ONa$.
Primäre Nitrosamine, $R.NH.NO$.	Antidiazotate, $R.N{:}N.ONa$.
Nitrolsäuren, $R.C<^{NO_2}_{N.OH}$.	Erythronitrolate, $R.C<^{NO.ONa}_{N>O}$ (?)
Pseudo-Violursäure, $.CO$ / $.C{:}N.OH$	Violurate, $.C<^{ONa}_{O}$ / Erythrosalze, $.C:N$ (?)
«-Oximidoketone,	
Chinonoxime, $O{:}C_6H_4{:}N.OH$.	Nitrosophenolsalze, $NaO.C_6H_4.NO$ (?)
Chinonhydrazone, $O:C_6H_4:N.NH.C_6H_5$.	Oxyazobenzolsalze, $NaO.C_6H_4.N:N.C_6H_5$.

Dass die mit einem Fragezeichen versehenen Constitutionsformeln verschiedener Salze noch nicht sicher festgestellt sind, ist für den allgemeinen Fall ohne Bedeutung, da es sich bei demselben nur um die sicher festgestellte Thatsache handelt, dass alle diese Salze eine andere Constitution haben müssen, als die zugehörigen Wasserstoffverbindungen.

Einer der wichtigsten Gründe für die Nothwendigkeit der Annahme einer constitutiven Verschiedenheit zwischen den betr. Wasserstoffverbindungen (Pseudosäuren) und den aus ihnen entstehenden Salzen liegt, wie ich zeigte, in dem elektrischen Gegensatz zwischen der Wasserstoffverbindung und ihren Alkalisalzen. An sich neutrale Stoffe, wie echte Nitrokörper oder primäre Nitrosamine, ja selbst sehr schwach saure Stoffe, wie Aethylnitrolsäure, können nicht Alkalisalze erzeugen, die nicht oder nur sehr wenig hydrolytisch gespalten sind, da ja schon sehr schwache echte Säuren, wie Blausäure, Kohlensäure, Phenol u. A. m., die aber noch immer unvergleichlich stärker sind, als die genannten Nichtelektrolyte, Salze erzeugen, die sehr weitgehend hydrolysirt sind. Und auch umgekehrt: selbst Salze wie Oxyazobenzolnatrium, die erheblich hydrolysirt sind und sich wie

[1]) Diese Berichte 32, 575.

echte Phenolsalze verhalten, erforderten, dass die constitutiv unveränderte Wasserstoffverbindung, also z. B. das echte Oxyazobenzol, Phenolcharakter besässe — was aber, wie gezeigt werden wird, für die reelle Verbindung nicht zutrifft. Derartige Widersprüche sind also nur durch die Annahme zu lösen, dass, gemäss der obigen Tabelle, Wasserstoff- und Alkali-Verbindung verschiedenen Structurtypen zugehören, oder mit anderen Worten, dass die betr. Wasserstoffverbindungen Pseudosäuren sind.

Da nun die meisten echten Säuren, die diesen Salzen entsprechen, im freien Zustande nicht bekannt sind und nur ausnahmsweise (z. B. Isonitrokörper) als reelle, sehr labile Verbindungen nachgewiesen werden können, weil sie sich sehr rasch zu den Pseudosäuren isomerisiren, so erwuchs daraus die Aufgabe, aus den Eigenschaften von Alkalisalzen die Eigenschaften der zugehörigen, constitutiv unveränderten, echten Säure zu prognosticiren, und damit die Eigenschaften der reellen Wasserstoffverbindung zu vergleichen. Stehen Wasserstoffverbindung und Alkaliverbindung in normalen chemischen (namentlich elektrochemischen) Beziehungen zu einander, so ist die Wasserstoffverbindung eine echte Säure, gegentheiligen Falls ist sie eine Pseudosäure.

Die bisherigen experimentellen Grundlagen, auf denen diese Schlüsse beruhen, sind indessen in mancher Hinsicht noch etwas dürftig und unsicher, da sehr schwache Säuren, sowie ihre Salze noch nicht exact genug charakterisirt worden sind. Es handelte sich also darum, Folgendes mit genügender Sicherheit festzustellen:

1. Die Affinitätsconstanten schwacher und namentlich sehr schwacher, constitutiv unveränderlicher Säuren zu bestimmen, und dabei auch den Einfluss der Temperatur auf die Affinitätsconstanten zu untersuchen, da derselbe bei manchen Stoffen, welche »Ionisationsisomerie« zeigen (z. B. bei der Violursäure) abnorm gross ist[1]).

2. Alkali- und Ammonium-Salze schwacher und sehr schwacher Säuren zu charakterisiren, namentlich in Bezug auf ihre Hydrolyse; und zwar:

a) Qualitativ durch Indicatoren; genauer durch Untersuchung der Leitfähigkeit bei wachsender Verdünnung[2]).

b) Quantitativ durch Bestimmung des hydrolytisch erzeugten Alkalis vermittelst Verseifung von Säureestern.

---

[1]) Vergl. Guinchard, diese Berichte 32, 1727.

[2]) Dies kann auch auf kryoskopischem Wege nach dem Vorgange von H. Goldschmidt (diese Berichte 28, 2013 und 29, 1224) geschehen. Da hierbei von Goldschmidt jedoch einige, noch unerklärte Abnormitäten beobachtet wurden, habe ich auf Verfolgung dieses weder besonders bequemen noch sicheren Weges verzichtet.

c) Endlich musste noch die directe additive Bildung von Ammoniumsalzen auch aus sehr schwachen, echten Säuren und Ammoniak bei Ausschluss ionisirend wirkender Medien bewiesen werden — weil viele Pseudosäuren bekanntlich nicht direct, sondern nur bei Anwesenheit eines dissociirenden Lösungsmittels (Wasser, Alkohol) Ammoniumsalze bilden.

Durch Combination der aus 1. und 2. erhaltenen Resultate mussten sich directe, in Zahlen ausdrückbare Beziehungen zwischen der Stärke sehr schwacher, echter Säuren und der Hydrolyse ihrer Salze ergeben; man musste nachweisen können, dass, wenn die Stärke einer Säure unter eine gewisse Grösse herabsinkt, auch eine bestimmbare oder wenigstens nachweisbare Hydrolyse ihres Natriumsalzes auftritt; oder mit anderen Worten, dass einem Natriumsalze von bestimmtem Grade der Hydrolyse eine (constitutiv unveränderte) echte Säure von annähernd bestimmter Grössenordnung der Affinitätsconstante entsprechen sollte. Und dann konnte endlich umgekehrt geschlossen werden: Wenn einem Salze von bestimmtem Verhalten in wässriger Lösung eine Wasserstoffverbindung zugehört, deren Affinitätsconstante weit geringer ist, als sie nach diesen Entwickelungen sein sollte, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

Da zahlreiche Pseudosäuren Oxime sind (α-Oximidoketone, Violursäure, Aethylnitrolsäure, Chinonoxim) und andererseits verschiedene aus Pseudosäuren hervorgehende Salze Phenolate (Oxyazobenzolnatrium) sind, so waren namentlich echte, nicht umlagerungsfähige Oxime und Phenole in der oben angedeuteten Richtung zu untersuchen, zumal die Zahl der echten schwachen Säuren, deren Molekül jede Umlagerung bei der Salzbildung ausschliesst, garnicht sehr gross ist, und eine Reihe von Stoffen, wie z. B. Dehydracetsäure, Harnsäure und zahlreiche Ureïde mit tautomeren Atomgruppen als umlagerungsverdächtig ohne Weiteres auszuscheiden waren.

1. Affinitätsconstanten schwacher Säuren.

A) Die Affinitätsconstanten der Phenole sind nach den Versuchen von Bader[1]) nicht nur, wie zu erwarten, sehr gering, sondern sollen vielfach garnicht gut bestimmbar sein; sie stiegen mit steigender Verdünnung sehr erheblich (z. B. beim Resorcin auf das 60—70fache). Bader führt sein auffallendes Versuchsergebniss theils auf die bekannte Schwierigkeit zurück, das Leitvermögen schlechter Elektrolyte exact zu bestimmen, theils aber auch auf eine Oxydation der betr. Stoffe durch das Platinschwarz des Elektroden. Allein diese letztere Fehlerquelle, die Bader auf andere Weise zu eliminiren versuchte, habe ich überhaupt nicht beobachtet, wenn nur die betr. Phenole in ganz reinem Zustande angewandt wurden. Auch blieben

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 6, 289

alsdann die K-Werthe bei steigender Verdünnung meist genügend stationär, um einen genügenden Durchschnittswerth der Affinitätsconstante zu ergeben. Alle Messungen wurden, wo nichts besonderes bemerkt ist, bei 25° ausgeführt; die Leitfähigkeit des Wassers wurde nie abgezogen, da sich hierdurch die K-Werthe eher verschlechterten, als verbesserten.

Phenol.

Käufliches reinstes Phenol gab stets, auch wenn es z. B. wiederholt aus Benzollösung durch Ligroïn gefällt worden war, etwas schwankende und mit der Verdünnung wachsende Werthe; so ergab sich z. B. bei 25° aus den Messungen bei $v_{32}: k = 0.00000094$, bei $v_{64}: K = 0.00000120$, während Bader fand: bei $v_{32}: K = 0.00000056$, bei $v_{100}: k = 0.0000012$. Zwei sehr reine Präparate, deren eines durch Destillation von Salicylsäure und Uebertreiben im Dampfstrom, das andere aus reinem Acetanilid (Ueberführung in Anilin, Diazotiren u. s. w.) erhalten worden war, gaben dagegen fast dieselben, recht constanten Werthe bei 25° ($\mu_\infty = 357$):

	Phenol aus Salicylsäure		Phenol aus Anilin	
v	μ	K	μ	K
32	0.14	4.8×10^{-7}	0.14	4.8×10^{-7}
64	0.20	4.9 » »	0.19	4.4 » »
128	0.26	4.2 » »	0.32	6.2 » »
256	0.43	5.7 » »	—	

Im Mittel $K = 5.0 \times 10^{-7}$.

Resorcin

soll nach Bader besonders stark wachsende Affinitätsconstanten besitzen; der K-Werth bei v_{64} wurde z. B. fast 70-mal so gross gefunden, als der bei v_8. Thatsächlich fand ich bei allen Verdünnungen nur eine innerhalb der Versuchsfehler schwankende Affinitätsconstante, und zwar nicht nur bei 25°, sondern auch bei 0° und bei 40°.

Die Grenzwerthe für 0° wurden aus den später angegebenen Messungen am Nitrophenolnatrium berechnet, die für höhere Temperaturen den Bestimmungen Schaller's (Zeitschr. phys. Chem. 25, 497) entnommen.

Bei 0°; $\mu_\infty = 221$.			Bei 25°; $\mu_\infty = 356$.		Bei 40°; $\mu_\infty = 422$.	
v	μ	K	μ	K	μ	K
8	0.03	3.0×10^{-7}	0.09	7.9×10^{-7}	—	—
16	0.05	3.2 » »	0.11	6.3 » »	—	—
32	0.07	3.2 » »	0.14	4.9 » »	0.49	42×10^{-7}
64	—	—	—	—	0.61	32 » »
128	—	—	—	—	0.91	37 » »
K im Mittel		3.1×10^{-7}.	Mittel	6.4×10^{-7}.	Mittel	37×10^{-7}.

Resorcin ist also bei 25° nur äusserst wenig stärker als Phenol. Auffallend ist die starke Zunahme der Affinitätsconstanten mit der Temperatur; sie wächst von 0° bis zu 25° etwa um das Doppelte,

von 25° bis zu 40° aber fast um das Sechsfache. Da ein derartig abnorm starkes Wachsthum, z. B. bei der Violursäure, auf intramolekulare Aenderungen hindeutet, so könnte man auch hier Aehnliches vermuthen, nämlich dass das Resorcin nicht nur als Dioxybenzol, sondern auch als Ketodihydrophenol in Lösung vorhanden sei.

2.4-Dichlorphenol bei 25°; $\mu_\infty = 356$.

v	μ	K	
64	0.47	27×10^{-7}	Mittel 31×10^{-7}.
128	0.67	28 » »	
256	1.10	37 » »	

Dichlorphenol ist also etwa 6 mal stärker als Phenol.

2.4.6-Trichlorphenol bei 25°; $\mu_\infty = 356$.

v	μ	K	
256	5.4	0.00009	Mittel $100 \times ^{-7}$.
512	8.1	0.00012	
1024	12.3	0.00012	

Trichlorphenol ist unvergleichlich stärker, nämlich etwa 200-mal so stark als Phenol und mehr als 30-mal so stark als Dichlorphenol.

p-Cyanphenol

durch Hrn. Auwers freundlichst zur Verfügung gestellt, ergab:

	Bei 0°; $\mu_\infty = 221$.		Bei 25°; $\mu_\infty = 356$.		Bei 35°; $\mu_\infty = 400$.	
v	μ	K	μ	K	μ	K
32	0.25	40×10^{-7}	0.52	67×10^{-7}	0.70	95×10^{-7}
64	0.31	31 » »	0.74	68 » »	0.91	81 » »
128	0.40	27 » »	0.95	56 » »	1.32	86 » »
256	0.52	22 » »	1.28	51 » »	2.05	102 » »
Mittel:		$K = 30 \times 10^{-7}$.		$K = 61 \times 10^{-7}$.		$K = 81 \times 10^{-7}$.

Auch hier tritt zu Tage, dass Cyan viel stärker negativ wirkt als Chlor; denn das Monocyanphenol ist etwa noch einmal so stark wie Dichlorphenol. Seine Constante wächst ebenfalls nicht unerheblich mit der Temperatur, doch nicht so stark wie die des Resorcins.

Paranitrophenol.

	Bei 0°; $\mu_\infty = 221$.		Bei 25°; $\mu_\infty = 355$ [1]).		Bei 35°; $\mu_\infty = 400$ [1]).	
v	μ	K	μ	K	μ	K
32	0.32	66×10^{-7}	—	—	0.99	188×10^{-7}
64	0.40	51×10^{-7}	0.89	98×10^{-7}	1.25	161×10^{-7}
128	0.53	45×10^{-7}	1.28	102×10^{-7}	1.65	133×10^{-7}
256	0.71	41×10^{-7}	1.79	99×10^{-7}	2.28	128×10^{-7}
512	1.14	47×10^{-7}	2.53	100×10^{-7}	—	—
Im Mittel:		$K = 51 \times 10^{-7}$		$K = 96 \times 10^{-7}$		$K = 152 \times 10^{-7}$

[1]) Die Grenzwerthe wurden aus den Messungen von *p*-Nitrophenolnatrium bei 0° und bei 35° extrapolirt; gefunden wurde
bei 0°: $\mu_{39} = 33.5$ $\mu_{64} = 35.1$ $\mu_{128} = 36.2$ $\mu_{256} = 36.6$ $\mu_{512} = 37.8$ $\mu_{1024} = 38.8$,
bei 35°: » = 81.0 » = 84.1 » = 87.3 » = 88.7 » = 91.2 » = 94.4.

Orthonitrophenol.

	Bei 0°; $\mu_\infty = 221$.		Bei 25°; $\mu_\infty = 355$.		Bei 35°; $\mu_\infty = 400$.	
v	μ	K	μ	K	μ	K
128	0.62	62×10^{-7}	1.13	79×10^{-7}	1.29	82×10^{-7}
256	0.88	62×10^{-7}	1.52	72×10^{-7}	1.80	80×10^{-7}
512	1.20	58×10^{-7}	2.17	74×10^{-7}	2.67	87×10^{-7}
1024	1.73	60×10^{-7}	3.14	79×10^{-7}	—	—
Im Mittel:		$K = 60 \times 10^{-7}$		$K = 75 \times 10^{-7}$		$K = 83 \times 10^{-7}$

Ortho- und Para-Nitrophenol verhalten sich also nach diesen Messungen sehr ähnlich, sowohl hinsichtlich ihrer Stärke als auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur. Auffallend ist, dass Orthonitrophenol wenigstens bei mittleren Temperaturen nicht stärker, sondern ein wenig schwächer ist als Paranitrophenol. Durch den Eintritt der Nitrogruppe wird das Phenol 15- bezw. 20-mal stärker, durch den der Cyangruppe etwa 10-mal stärker. Bader hat für beide Nitrophenole erheblich höhere Constanten gefunden, nämlich bei 25° für Paranitrophenol $K = 0.000012$ und für Orthonitrophenol $K = 0.000043$. Die Abweichung dieser Zahlen Bader's ist kaum auf Unreinheit der leicht zu reinigenden Nitrophenole zurückzuführen. Unrichtig sind die Zahlen Bader's jedoch sicher, da die vorliegenden Messungen theils von Dr. Graul wiederholt, theils von Dr. Schümann völlig unabhängig mit anderen Präparaten angestellt und bestätigt wurden. Letzterer fand beispielsweise für Paranitrophenol bei 25°: $\mu_{64} = 0.87$; $\mu_{128} = 1.45$; $\mu_{256} = 1.90$, also fast die oben angeführten Werthe. Auffallend sind auch einige andere Angaben Bader's; so die, dass Isobutylphenol die Constante $K = 0.000027$ besitzen, also reichlich 50-mal so stark als Phenol, und sogar doppelt so stark als Nitrophenol sein soll. Eine Prüfung dieser Angabe war nicht möglich, da ich das Präparat nicht beschaffen konnte. Doch sei erwähnt, dass auch noch andere Messungen dieses Autors, z. B. die der Cyanursäure, nicht bestätigt werden konnten. Weitere Messungen an Phenolen wurden, als für die Zwecke dieser Arbeit unnöthig, nicht ausgeführt; es genügt, nachgewiesen zu haben, dass auch sehr schwache Phenole doch annähernd bestimmbare Affinitätsconstanten besitzen. Obgleich sie sehr schwache Säuren sind (mit Ausnahme der negativ substituirten), so röthen sie doch sämmtlich Lakmus, im Gegensatz zu gewissen neutral reagirenden Pseudosäuren, wie Nitroäthan.

Die für 35° berechneten Dissociationsconstanten sinken mit steigender Verdünnung, was auch bei einem Controllversuch durch Dr. Schümann gefunden wurde. Auf die Erklärung dieser, für unsere Zwecke unwesentlichen Thatsache habe ich verzichtet.

Die Affinitätsconstanten echter Oxime, bei denen intramolekulare Umlagerung ausgeschlossen ist, sind wegen der minimal sauren Natur von Aldoximen und Ketoximen so gering, dass sie — im Gegensatz zu denen der Phenole — meist kaum mehr aus ihren sehr kleinen Leitfähigkeitswerthen zu berechnen sind. Damit steht in Uebereinstimmung, dass die meisten Oxime, wieder im Gegensatz zu den Phenolen, selbst empfindliches Lakmus nicht mehr röthen. Ja, die eben erwähnte Indifferenz macht es sogar sehr wahrscheinlich, dass die etwas grössere Leitfähigkeit mancher Oxime, z. B. des Methylphenylketoxims nicht von einer Dissociation in Form von Säuren, sondern in Form von Salzen herrührt, indem $\geq C : N.OH$ übergehen könnte in $\geq C : N.O.N \leq \begin{matrix} OH \\ C \\ H \end{matrix}$. Denn wenn die aus den μ-Werthen berechneten Affinitätsconstanten (K für Methylphenylketoxim $= 4 \times 10^{-7}$) bisweilen die der Phenole erreichen, so sollte auch saure Indicatorreaction eintreten.

Selbst die Aethylnitrolsäure, das Nitroaldoxim, $CH_3.C(NO_2):N.OH$, besitzt trotz der Nachbarschaft der Nitrogruppe nach meinen Messungen [1]) nur die Affinitätsconstante 1.4×10^{-7}, ist also noch etwa 4-mal schwächer als Phenol.

Man kann also schon aus dieser Thatsache schliessen: Wenn sogar ein Nitrooxim noch erheblich schwächer als ein Phenol ist, so sind solche Oxime, welche wie die Violursäure, sich zu ausgesprochenen Säuren ionisiren, Pseudosäuren, welche constitutiv verschiedene Ionen bilden. Wir werden auf diese Thatsache noch bei den Chinonoximen und gewissen Ketoximen (Isonitrosoaceton) zurückkommen.

Die Affinitätsconstanten einiger anderer, schwacher Säuren sollen ebenfalls an dieser Stelle angeführt werden; es handelte sich namentlich um Stickstoffwasserstoff und Methylnitramin und deren Stärke bei verschiedenen Temperaturen.

Stickstoffwasserstoff wird in der Literatur als eine ziemlich schwache Säure, etwa von der Grössenordnung der Essigsäure, angeführt; Messungen sind aber nicht angegeben, jedenfalls weil sich die Lösung auch nach meinen Beobachtungen namentlich unter dem Einflusse des Stromes an den Elektroden schon bei mittleren Temperaturen merklich zersetzt. Bei 0° ist sie beständiger. Die untersuchte Lösung war durch Schütteln von etwas überschüssigem Stickstoffsilber mit reiner Salzsäure bereitet und danach titrirt worden. Die μ- und K-Werthe sind wegen der erwähnten Zersetzlichkeit wahrscheinlich etwas zu niedrig, da die Leitfähigkeit schon während der Messungen

[1]) Diese Berichte 31, 2854.

etwas zurückging. Als Grenzwerthe wurden die der Salzsäure eingesetzt, also μ bei $25^0 = 384$, μ_∞ bei $0^0 = 243$.

	N_3H bei 0^0		N_3H bei 25^0	
v	μ	K	μ	K
64	6.4	0.00100	13.8	0.00192
128	8.7	0.00096	—	—
256	11.9	0.00091	—	—

Stickstoffwasserstoff ist also in der That bei 25^0 fast genau so stark wie Essigsäure, bei 0^0 jedoch erheblich schwächer. Die mit steigender Temperatur stark steigende Affinitätsconstante zeigen bekanntlich auch andere Stickstoffsäuren. Aehnlich verhält es sich mit sogen. Methylnitramin:

Methylnitramin, $CH_3 . N_2O_2H$.

	Bei 0^0; $\mu_\infty = 221$.		Bei 25^0; $\mu_\infty = 356$ [1]).		Bei 40^0; $\mu_\infty = 422$.	
v	μ	K	μ	K	μ	K
32	—	—	1.65	6.4×10^{-5}	—	—
64	1.01	3.3×10^{-5}	2.45	6.9×10^{-5}	3.13	8.7×10^{-5}
128	1.36	3.0×10^{-5}	3.50	7.2×10^{-5}	4.30	8.3×10^{-5}
256	1.68	3.0×10^{-5}	5.01	7.5×10^{-5}	6.24	8.7×10^{-5}
512	2.72	3.0×10^{-5}	7.22	7.9×10^{-5}	8.79	8.7×10^{-5}
	Mittel $K = 3.0 \times 10^{-5}$		$K = 7.2 \times 10^{-5}$		$K = 8.6 \times 10^{-5}$	

Methylnitramin, das als Säure etwa 140-mal stärker ist als Phenol, zeigt also ebenfalls ein erhebliches Wachsen der Stärke mit steigender Temperatur, ähnlich dem sogen. Nitroharnstoff und Nitrourethan.

Der Einfluss der Temperatur auf die Affinitätsconstante echter, besonders schwacher Säuren lässt sich aus den obigen Messungen zwischen 0^0 und 40^0 ableiten. Gefunden wurde:

	0^0	25^0	35^0	40^0
K für Resorcin	3.1×10^{-7}	6.4×10^{-7}	—	37.0×10^{-7}
» » *p*-Cyanphenol . . .	30×10^{-7}	61×10^{-7}	81×10^{-7}	—
» » *p*-Nitrophenol . . .	51×10^{-7}	96×10^{-7}	152×10^{-7}	—
» » *o*-Nitrophenol . . .	60×10^{-7}	75×10^{-7}	83×10^{-7}	—
» » Methylnitramin . .	300×10^{-7}	720×10^{-7}	860×10^{-7}	—
» » Stickstoffwasserstoff	0.0010	0.0019	—	—

Wie man sieht, wachsen diese Affinitätsconstanten sämmtlich recht stark mit der Temperatur im Gegensatz zu denen der meisten übrigen Säuren, aber in Uebereinstimmung mit Nitroharnstoff, Nitrourethan und Amidotetrazol nach Baur's Messungen [2]). Hervorzu-

[1]) Mittelwerth aus zwei Messungen des Hrn. Dr. Max Buchner. Zu Folge einer Privatmittheilung von Franchimont hat Hr. Rouffaen schon früher die Leitfähigkeit des Methylnitramins ähnlich bestimmt.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 23, 413.

heben ist, dass die meisten Constanten (von Resorcin, Cyanphenol, *p*-Nitrophenol, Methylnitramin und Stickstoffwasserstoff, aber auch von Nitrourethan und Amidotetrazol) bei 25° rund doppelt so gross sind als bei 0°. Die obigen Beispiele zeigen auch, dass nicht nur »Stickstoffsäuren« diese Abnormität zeigen. Freilich dürften danach auch abnorm wachsende Affinitätsconstanten (und Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit), die auch bei der Violursäure aufgefunden wurden, nicht mehr als ein Hinweis für das Vorhandensein von Ionisationsisomerie (Constitutionsverschiedenheit zwischen nicht ionisirter und ionisirter Substanz) zu betrachten sein, wie ich dies mit Guinchard annahm. Immerhin ist zu beachten, dass für die meisten der oben zusammengestellten Stoffe Tautomerie und damit das Vorhandensein mehrerer Zustände in wässriger Lösung möglich ist.

Indicatorreactionen zum Nachweis echter (auch sehr schwacher) Säuren gewinnen nach Bestimmung der Affinitätsconstanten sehr schwacher Säuren an Bedeutung. Wenn Phenol ($K = 5.0 \times 10^{-7}$), Kohlensäure ($K = 3.2 \times 10^{-7}$), Schwefelwasserstoff ($K = 1.2 \times 10^{-7}$) noch Lakmus sehr deutlich röthen, so kann man behaupten: Eine Substanz, die empfindliches Lakmus (das an Schärfe alle anderen Indicatoren weit übertrifft) nicht mehr röthet, wird als Säure noch schwächer sein, und kann praktisch in den meisten Fällen als indifferent gelten. Dieses Factum kann nicht nur für die Diagnose von Pseudosäuren wichtig werden, sondern auch dazu dienen, um verschiedenen Stoffen, die wegen ihrer geringen Leitfähigkeit Säuren sein könnten, doch den sauren Charakter abzusprechen. Denn in derartigen Fällen ist Indifferenz gegen empfindliches Lakmus ein sicherer Beweis für die Abwesenheit von Wasserstoffionen, trotz der (meist minimalen) Leitfähigkeit. So genügt die Neutralität von Isatin, Carbostyril und Oxypyridin vollständig, um diese Stoffe als indifferent zu charakterisiren, und für sie die Lactamgruppe (CO . NH) höchst wahrscheinlich zu machen, wofür auch die Absorptionsspectren sprechen [1]). Die Leitfähigkeit mancher solcher Stoffe, z. B. gerade des Carbostyrils und Isatins, ist nach meinen Versuchen dagegen zwar sehr gering, aber doch nie nahezu gleich Null; sie ging aber regelmässig um so mehr zurück, je mehr diese Substanzen gereinigt wurden, sodass die Leitfähigkeit hier wohl nur auf das Vorhandensein besonders schwer zu entfernender Verunreinigungen zurückzuführen ist. In manchen Fällen können diese Erscheinungen allerdings auch anders erklärt werden: es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dass gewisse Oxime mit neutraler Reaction, aber bestimmbarer Leitfähigkeit und bestimmbarer (scheinbarer?) Affinitätsconstante nicht in Form von Säure, sondern spurenweise in Form von

[1]) Hartley und Dobbie, Ann. Chem. Soc. 16, 47.

Salzen dissociirt sein dürften. Umgekehrt darf dagegen nicht, wie man erwarten sollte, aus dem blossen Eintritt der Indicatorreactionen (Röthung von Lakmus) ohne Weiteres das Vorhandensein einer echten Säure gefolgert werden. Die Indicatorreaction ist eben auch eine rein chemische Reaction, und es lässt sich sehr wohl denken, dass Stoffe, die in rein wässriger Lösung als Pseudosäuren vorhanden sind, schon durch Berührung mit Lakmus in echte Säuren verwandelt werden und nunmehr secundär sauer reagiren. Dass derartige Fälle wirklich vorkommen, dafür liefert die Bor-»Säure« ein eclatantes Beispiel; denn es wird später gezeigt werden, dass dieselbe trotz ihrer sauren Reaction keine echte Säure, sondern nur eine Pseudosäure sein kann.

Als Indicator auf schwache Säuren kann bekanntlich auch eine Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat gelten, die selbst durch Kohlensäure noch deutlich braun gefärbt wird. Doch wird die Anwendbarkeit dieser Lösung bei manchen organischen Stoffen als Reagens auf deren saure Natur deshalb nicht selten illusorisch, weil dieselben das primär freigemachte Jod fixiren. So wird diese schwach gelbliche Lösung durch Phenol (und auch durch Blausäure) sogar entfärbt, wohl unter Bildung von Jodphenolen. Bemerkenswerth ist aber das Verhalten des Acetessigesters: derselbe färbt Kaliumjodid-Kaliumjodat in der Kälte dunkelbraun, die Farbe verschwindet aber beim Erwärmen und tritt beim Abkühlen wieder auf: was vielleicht ein sichtbares Anzeichen dafür sein könnte, dass, in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen, die saure Enolform bei steigender Temperatur zu Gunsten der indifferenten Ketoform zurücktritt.

Ammoniumsalze der Phenole (und Oxime). Was als Charakteristicum echter Säuren — im Gegensatz zu vielen Pseudosäuren — hervorgehoben wurde, gilt auch für sehr schwache Säuren, wie die Phenole, und sogar noch für manche äusserst schwache Säuren, wie die Oxime: sie bilden direct additiv Ammoniumsalze. Dieselben entstehen aus einwerthigen Phenolen am besten durch Ueberleiten von trocknem Ammoniak unter starker Erwärmung, und fallen auch aus ihrer Ligroïnlösung, meist aber nicht aus ihrer Benzollösung nieder, da sie im Gegentheil von Benzol aufgenommen werden. Von guter Beschaffenheit und annähernd constanter Zusammensetzung sind allerdings nur die Ammoniumsalze der stärkeren Phenole zu erhalten; so ist z. B. Paracyanphenol-ammonium schon von Auwers [1]) beschrieben worden.

Von zweiwerthigen Phenolen giebt das sehr schwache Resorcin, am besten in Toluollösung, ein direct niederfallendes Ammoniumsalz; Hydrochinon, das in Benzol und Toluol kaum löslich ist, fixirt

[1]) Diese Berichte 31, 3040.

wenigstens in trocknem Zustande leicht Ammoniak; Brenzkatechin-Ammonium wird am besten aus ätherischer Lösung, Orcinammonium aus benzolischer Lösung durch Ligroïn gefällt. Beide Salze waren kaum gewichtsconstant zu erhalten und ergaben durch Titration des gebundenen Ammoniaks, dass sie weniger, als 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Phenol enthielten.

$HO.C_6H_4.ONH_4$. Ber. NH_3 13.48. Gef. NH_3 8.8, 8.8.
$HO.C_7H_6.ONH_4$. » » 12.1. » » 8.8.

Pyrogallolammonium ist am besten charakterisirt; es fällt aus der Benzollösung durch trocknes Ammoniak sofort voluminös nieder und kommt, annähernd gewichtsconstant geworden, der berechneten Zusammensetzung nahe.

$(HO)_3C_6H_3.ONH_4$. Ber. NH_3 11.9. Gef. NH_3 11.1.

Die echten Oxime stehen mit ihrer minimalen Leitfähigkeit auch hier an der Grenze der Säuren; doch vermögen noch viele derselben direct Ammoniak zu addiren. So wird z. B. Anisantialdoxim in Ligroïnlösung durch Ammoniak — obgleich ölig — gefällt, wogegen andererseits *m*-Chlorbenzantialdoxim weder in Lösung noch in festem Zustande von Ammoniak verändert wird.

Dass das Methylnitramin bei seiner viel stärker ausgesprochenen sauren Natur auch in nicht ionisirenden Lösungsmitteln sofort in das Ammoniumsalz verwandelt wird, ist nur als ein neues Zeichen dafür bemerkenswerth, dass es in jeder Beziehung als echte hydroxylhaltige Säure, $CH_3.N_2O.OH$, und nicht als wahres Nitramin, $CH_3.NH.NO_2$, reagirt; denn es mag daran erinnert werden, dass es sich hierin dem Isophenylnitromethan, $C_6H_5.CH{:}NO.OH$, und nicht dem Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$, analog verhält, also auch analog constituirt sein wird.

Charakteristik der Alkalisalze schwacher Säuren. Der bekannteste qualitative Nachweis der Hydrolyse von Alkalisalzen schwacher Säuren, ihre alkalische Reaction (am schärfsten ebenfalls gegen empfindliches Lakmus) ist im Gegensatze zu der entsprechenden Indicatorreaction zum Nachweis von Säuren deshalb nicht nur von geringerer Bedeutung, sondern bisweilen sogar trügerisch, weil manche Alkalisalze wegen ihrer Leichtlöslichkeit oder Zersetzlichkeit (z. B. viele Diazotate) kaum frei von Alkalien oder Alkalicarbonaten zu erhalten sind, sodass man mit Unrecht aus der alkalischen Reaction auf eine erhebliche Hydrolyse des reinen Salzes schliessen würde. Deshalb treten die Eingangs hervorgehobenen beiden Methoden in den Vordergrund.

Schätzung der Hydrolyse durch Leitfähigkeit. Neutralsalze ohne nachweisbare Hydrolyse sind bekanntlich dadurch charakterisirt, dass die Zuwachse ihrer molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung gegen die Null convergiren und von $v = 1000$

an bereits so gering werden, dass man sie von da ab für viele Zwecke vernachlässigen kann. Ferner ist bekanntlich die Zunahme des Leitvermögens von v_{32} bis v_{1024} bei 25° besonders charakteristisch: Es beträgt $\Delta_{1024-32}$ für Natriumsalze und Kaliumsalze rund 10—12 Einheiten.

Hydrolytisch gespaltene Alkalisalze (also Alkalisalze schwacher Säuren) zeigen dagegen in Folge der Bildung freien Alkalis bezw. des nächst H am schnellsten wandernden OH-Ions stets grössere Leitfähigkeit. Da ferner die Hydrolyse mit der Zunahme der Verdünnung zunimmt, so streben die hydrolysirten Alkalisalze keinem Grenzwerthe zu, sondern werden mit zunehmender Verdünnung wachsende Werthe ergeben; die Differenzen $\Delta_{1024-32}$ werden also im Allgemeinen um so mehr die obigen Werthe übertreffen, je grösser die Hydrolyse ist. Nur ist auch hier, wie bei der Leitfähigkeit der Aetzalkalien, der »Kohlensäurefehler« von störendem und sehr starkem Einfluss. Wie freies Natron schon von mässiger Verdünnung an nicht mehr Zunahme, sondern wegen der unvermeidlichen Bildung von Carbonat sogar Abnahme der molekularen Leitfähigkeit zeigt, so kann dies auch für hydrolytisch gespaltene Natriumsalze eintreten, wodurch die Δ-Werthe bisweilen fast unveränderlich, bisweilen sogar trotz Zunahme der Verdünnung kleiner werden.

Die Hydrolyse der Natriumsalze von sehr schwachen Säuren, mit einer Affinitätsconstante von rund $(1—10) \times 10^{-7}$, zeigt sich am deutlichsten durch das Verhalten von

Natriumphenolat, $C_6H_5.ONa$ bei 25°.

Gleichmolekulare Lösungen reinsten Phenols in reinstem Natron ergaben:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	72.7	78.0	83.8	89.7	95.0	100.9
Δ		5.3	5.8	5.9	5.8	5.9

$\Delta_{1024-32} = 28.2$

Phenol als sehrschwache Säure ($K = 5.0 \times 10^{-7}$) erzeugt also ein Natriumsalz, dessen sehr starke Hydrolyse sich durch die — hier fast regelmässig — wachsenden Δ-Werthe und ein fast dreimal zu grosses $\Delta_{1024-32}$ auszeichnet. Wie zu erwarten, wird die Hydrolyse durch Ueberschuss von Phenol zurückgedrängt, bleibt aber stets weitgehend erhalten; gefunden wurde:

	2 $C_6H_5.OH$ + 1 NaOH		4 $C_6H_5.OH$ + 1 NaOH	
v	μ	Δ	μ	Δ
32	67.7		66.2	
		3.7		4.4
64	71.4		70.6	
		3.2		2.3
128	74.6		72.9	
		4.6		2.7
256	79.2		75.6	
		5.3		4.0
512	84.5		79.6	
		6.4		5.1
1024	90.9		84.7	
	$\Delta_{1024-32} = 23.2$		$\Delta_{1024-32} = 18.5$	

Aus der Veränderlichkeit der Δ-Werthe geht auch hervor, dass der Kohlensäurefehler durch überschüssiges freies Phenol allmählich compensirt wird; denn die Δ-Werthe gehen alsdann auch bei sehr verdünnter Lösung nicht zurück, wie z. B. beim Trinatriumphosphat, sondern nehmen continuirlich zu.

Orthochlorphenolnatrium. Obgleich sich Orthochlorphenol nicht so absolut rein darstellen liess, wie es zur Ermittelung der Affinitätsconstanten nöthig ist, wurde doch sein Natriumsalz von Hrn. **Farmer** zur approximativen Bestimmung des Δ-Werthes untersucht.

$Cl.C_6H_4.ONa$ bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
μ	72.0	—	—	—	84.4	88.7

$\Delta_{1024-32} = 16.7.$

Wie man sieht, zeigt sich der Zuwachs der Stärke durch Eintritt des Chloratoms in dem recht erheblichen Sinken des Δ-Werthes, von 28 auf ca. 17 Einheiten.

Dichlorphenolnatrium und *p*-Cyanphenolnatrium sind, entsprechend der erheblich grösseren Affinitätsconstanten der beiden negativ substituirten Phenole ($K = 31 \times 10^{-7}$ und 61×10^{-7}) nur noch wenig hydrolysirt. Die Hydrolyse giebt sich, abgesehen von der alkalischen Reaction, nicht mehr in den fast normal gewordenen Werthen $\Delta_{1024-32}$ zu erkennen, wohl aber noch daran, dass die Zunahmen bei steigender Verdünnung nicht deutlich gegen die Null convergiren.

	$Cl_2.C_6H_3.ONa$		$CN.C_6H_4.ONa$	
v	μ	Δ	μ	Δ
32	64.2		66.3	
		3.0		2.7
64	67.2		69.0	
		2.1		2.1
128	69.3		71.1	
		2.3		2.2
256	71.6		73.3	
		2.9		2.3
512	74.5		75.6	
		1.6		2.4
1024	76.1		78.0	
	11.9		11.7	

Noch stärkere Phenole geben natürlich Natriumsalze, die sich hinsichtlich der Leitfähigkeit nicht mehr sicher von Neutralsalzen unterscheiden lassen; hierzu gehören schon die Natriumsalze der Nitrophenole, wobei auf die bereits publicirten Messungen verwiesen werden kann.

Aus diesen Versuchen folgt also jedenfalls mit Sicherheit:

Echte Säuren von der Stärke des Phenols erzeugen Natriumsalze von »abnormer Leitfähigkeit«; letztere nähert sich aber schon bei etwa 10 mal so starken Säuren der normalen Leitfähigkeit. Dass die noch weit schwächeren echten, nicht umlagerungsfähigen Oxime

auch noch weit mehr hydrolysirte Natriumsalze erzeugen, geht bereits daraus hervor, dass sich nach H. Goldschmidt viele Oxime, z. B. Synbenzaldoxim, nicht einmal mehr in der gleichmolekularen Menge Natron völlig auflösen. So gaben auch die aus demselben Grunde ungenauen und deshalb nicht ausführlich mitgetheilten Messungen von (1 Benzaldoxim + 1 NaOH) mit steigender Verdünnung einen noch viel höheren Leitfähigkeitszuwachs, als Phenolnatrium.

Ammoniumsalze schwacher Säuren zeigen wegen der weit geringeren Stärke des Ammoniaks ein abweichendes, aber noch schärfer von neutralen Ammoniumsalzen unterschiedenes elektrisches Verhalten. Wie beim freien Ammoniak gegenüber dem Natron, tritt auch bei Ammoniumsalzen sehr schwacher Säuren der Kohlensäurefehler bei wachsender Verdünnung deshalb zurück, weil die Leitfähigkeit des (hydrolytisch erzeugten) Ammoniaks viel stärker wächst als die des Natrons. Deshalb äussert sich auch die Hydrolyse in der Leitfähigkeit besonders deutlich und in umgekehrtem Sinne, als bei den entsprechenden Natriumsalzen, namentlich bei hohen Verdünnungen. Die Leitfähigkeit von Ammoniumsalzen schwacher Säuren steigt (mit Ausnahme geringer Abweichungen durch Versuchsfehler) mit steigender Verdünnung und zeigt deshalb die Hydrolyse meist schärfer durch wachsende Δ-Werthe an. Die Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phenol in 1 Mol.-Gew. Ammoniak gaben folgende Werthe

	$C_6H_5.OH + H_3N$		Hydrochinon + H_3N	
v	μ	Δ	μ	Δ
32	30.7		28.1	
		1.9		2.1
64	32.6		30.2	
		3.3		2.6
128	35.9		32.8	
		2.7		6.1
256	38.6		38.9	
		6.6		6.6
512	45.2		45.5	
		9.5		14.1
1024	54.7		59.6	
		24.0		31.5

Das Dichlorphenolammonium zeigt, gemäss der grösseren Stärke des Dichlorphenols, diese Verhältnisse nur noch andeutungsweise; Cyanammonium (d. i. eine Mischung von 1 Mol.-Gew. HCN + 1 Mol.-Gew. H_3N) zeigt anfangs geringe negative Δ-Werthe, die dann aber auch mit zunehmender Verdünnung wachsen.

	$Cl_2C_6H_3.OH + H_3N$		CNH + H_3N	
v	μ	Δ	μ	Δ
32	—		68.5	
				−0.6
64	83.9		67.9	
		2.3		−0.1
128	86.2		67.8	
		1.8		+1.6
256	88.0		69.4	
		1.9		+3.6
512	89.9		73.0	
		2.5		+4.2
1024	92.4		77.2	

Bestimmung der Hydrolyse von Natriumphenolaten durch Verseifungsgeschwindigkeit.

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. Robert C. Farmer.)

Die quantitative Bestimmungsmethode der Hydrolyse durch Katalyse von Estern, bezw. die hierzu dienende Gleichung ist von J. Shields[1]) entwickelt worden. Die Verseifung eines Esters durch ein hydrolytisch gespaltenes Salz erfolgt nach der Gleichung:

$$K = \frac{\frac{C_2}{C-C_2} l \frac{C_2 - x_0}{C_2 - x_1} - \frac{C}{C-C_2} l \frac{C - x_0}{C - x_1}}{k\,(t_1 - t_0)}$$

in welcher bedeutet: k den specifischen, für eine bestimmte Base und einen bestimmten Ester ermittelten, bezw. zu ermittelnden Geschwindigkeitscoëfficienten; C die Concentration des betr. Esters und C_2 die des betr. Natriumsalzes nach der Zeit t; x die nach der Zeit t umgewandelte (verseifte) Menge des Esters. Aus K berechnet sich die Anfangsconcentration des freien Alkalis A nach der Gleichung

$$A^2 = K\,(C_2 - A),$$

hiernach beträgt die Hydrolyse in Procenten des betr. Salzes $\frac{100\,A}{C_2}$. Hierbei werde mit Bezug auf die unten folgenden Tabellen daran erinnert, dass gemäss den Bedingungen, unter denen die Gleichung entwickelt ist, die Anfangswerthe der Bestimmungen nicht zur Berechnung der Constanten geeignet sind, sondern nur die nach längerer Zeit gefundenen Zahlen.

Bei der Ausführung der Versuche wurde im Allgemeinen den Angaben von Shields gefolgt; die betr. Phenole wurden bei constanter Temperatur in der molekularen Menge Natron gelöst, dann die bestimmte Menge Ester in einer scharf graduirten Pipette hinzugefügt und sofort mit Wasser zum bestimmten Volum aufgefüllt. Die nach bestimmten Zeiten herauspipettirten Mengen (meist je 10 ccm) wurden mit dem Indicator *p*-Nitrophenol auf den neutralen Punkt titrirt. Die Menge des Esters wird zweckmässig je nach der Menge des freien bezw. hydrolytisch erzeugten Natrons variirt. Für freies Natron wurden gleichmolekulare Mengen, für wenig hydrolysirte Salze ein Ueberschuss des Esters gewählt, da sonst die Verseifung zu langsam verlief. Ebenso empfahl es sich gerade bei der vorliegenden Untersuchung von wenig hydrolysirten, negativ substituirten Phenolaten, nicht wie Shields, Aethylacetat zu nehmen, sondern Methylacetat, das sich weit schneller verseift. Demnach musste aber auch erst, als Grundlage für die übrigen Messungen, die Verseifungs-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 12, 167.

geschwindigkeit von Methylacetat durch Natron bestimmt werden.

Eine $^1/_{100}$-norm. Lösung von reinem Natron wurde bei 25° mit etwas mehr, als der äquivalenten Menge reinen Methylacetats versetzt. Der Verlauf der Reaction wurde durch Titration mit $^1/_{100}$-norm. Schwefelsäure und *p*-Nitrophenol verfolgt. Die Berechnung erfolgte nach der Arrhenius'schen Gleichung[1]).

$$k = \frac{1}{t_n - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_n}{C_1 . C_n} \left\{1 - \frac{s}{2}\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_n}\right)\right\}$$

m vorliegenden Falle war die Anfangsconcentration des Natrons (C) also 0.0100, die des Methylacetats (C + s) betrug 0.01026.

In der folgenden Tabelle bedeutet t = Zeit in Minuten; die Concentrationen C und (C + s) sind in Einheiten von 10^{-5} Grammäquivalent pro Liter angegeben.

$NaOH + CH_3 . COOCH_3$ bei V = 100 und 25°.

Zeit	C	C + s	K
0	1000	1026	—
2.4	809	835	9.6
5.9	622	648	9.9
9.2	505	581	10.2
13.4	400	426	10.7
19.1	332	358	10.0
24.9	271	297	10.1
30.5	217	243	10.9
38.0	201	227	9.6
44.4	166	192	10.6

Mittelwerth von K = 10.2.

Den folgenden Berechnungen ist dieser Werth von K zu Grunde gelegt.

Da Shields ferner nur die Hydrolyse des Phenolkaliums durch Aethylacetat bei anderen Verdünnungen bestimmt hatte, war auch hierzu zuerst vermittelst Methylacetat zu bestimmen die

Hydrolyse des Phenolnatriums.

In der folgenden Tabelle (Berechnung nach Shields) bedeutet: $C_2 - x$ = Concentration des Phenolnatriums, $C - x$ = Concentration des Esters, beide wieder in Einheiten von 10^{-5} Gr.-Aeq. pro Liter; die vierte Spalte enthält eine willkürliche Constante, aus deren Mittelwerth die Constante K von Shields berechnet wurde.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 4, 115.

$C_6H_5.ONa$ bei V = 100 und 25°.

Zeit	C_2-x	$C-x$	Const.
0	1000	2710	—
9.5	877	2587	—
16.5	802	2512	[396]
30.7	715	2425	[485]
41.2	643	2353	620
52.5	594	2304	671
63.3	565	2275	664
73.8	550	2260	623
		Mittelwerth =	664.

Aus diesem Mittelwerth berechnet sich $K = 850 \times 10^{-7}$, wenn man in der Shields'schen Gleichung K = 10.2 setzt; hieraus ergiebt sich als Anfangsconcentration der freien OH-Ionen $= 88 \times 10^{-6}$, und daraus endlich, da die ursprüngliche Concentration des Phenolnatriums = 0.01 war, Hydrolyse von $C_6H_5.ONa$ bei V = 100 und 25° = 8.80 pCt.

Auf dieselbe Weise wurde die Hydrolyse von Natriumsalzen negativ substituirter, also stärkerer Phenole untersucht und berechnet; meist jedoch, mit Rücksicht auf die Leitfähigkeitsbestimmungen, bei der Verdünnung V = 32, bezw. anderen Potenzen von 2. Bei manchen, nur wenig hydrolysirten Natriumsalzen mussten die Versuche tagelang fortgesetzt werden.

Parachlorphenolnatrium bei V = 32 und 25°.

Zeit	C_2-x	$C-x$	Const.
0	3125	10486	—
4.5	2955	10316	—
18.5	2672	10033	—
25	2598	9939	[684]
58	2550	9611	850
80	2109	9470	872
104	1986	9347	877
154	1785	9146	894
		Mittel =	873

Hieraus berechnet: $K = 2677 \times 10^{-8}$; $A = 9.01 \times 10^{-4}$

Grad der Hydrolyse von p-$Cl.C_6H_4.ONa$ = 2.88 pCt.

Orthochlorphenolnatrium bei V = 32 und 25°.

Zeit	C_2-x	$C-x$	Const.
0	3125	10486	—
10	2843	10204	[419]
20.5	2662	10023	[585]
45	2481	9842	545
243	1907	9268	446
262	1854	9215	469
1250	974	8335	429
		Mittel =	472

Hieraus berechnet: $K = 1447 \times 10^{-8}$; $A = 6.65 \times 10^{-4}$

Grad der Hydrolyse = 2.13 pCt.

2.4-Dichlorphenolnatrium bei V = 32 und 25°.

Zeit	$C_0 - x$	$C - x$	Const.
0	3125	10486	—
1200	2345	9706	—
1440	2260	9621	[330]
2460	2145	9506	260
2880	2053	9414	274
4020	1933	9294	254
4020	1893	9254	277
4350	1831	9192	296
4350	1837	9198	285

Mittel = 274

Hieraus berechnet: $K = 840 \times 10^{-9}$; $A = 16.17 \times 10^{-5}$

Grad der Hydrolyse = 0.52 pCt.

2.4.6-Trichlorphenolnatrium bei V = 32 und 25°.

Zeit	$C_0 - x$	$C - x$	Const.
0	3125	13108	—
1020	2883	12866	[312]
1440	2632	12515	[154]
2460	2316	12299	179
2880	2228	12211	194
6000	1896	11879	196

Mittel = 190

Hieraus berechnet: $K = 4295 \times 10^{-10}$; $A = 1.155 \times 10^{-4}$

Grad der Hydrolyse = 0.37 pCt.

Paranitrophenolnatrium bei V = 32 und 25°.

Zeit	$C_0 - x$	$C - x$	Const.
0	3125	10486	—
3060	2522	9883	[693]
4620	2461	9822	[569]
13820	1900	9261	792
15080	1841	9202	817
18220	1730	9091	836

Mitttel = 815

Hieraus berechnet: $K = 25.0 \times 10^{-4}$; $A = 88 \times 10^{-6}$

Grad der Hydrolyse = 0.28 pCt.

Paracyanphenolnatrium bei V = 32 und 25°.

Zeit	$C_0 - x$	$C - x$	Const.
0	3125	13108	—
31	3087	13071	—
1020	2478	12463	[261]
1260	2316	12301	343
4140	1655	11640	449
5445	1639	11624	351

Mittel = 381

Hieraus berechnet: $K = 861 \times 10^{-9}$; $A = 16.4 \times 10^{-5}$

Grad der Hydrolyse = 0.52 pCt.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch noch der **Einfluss der Verdünnung auf die Hydrolyse** untersucht. Nach **Shields** verhalten sich die Grade der hydrolytischen Zersetzung wie die Quadratwurzeln aus den Verdünnungen. Für Salze mit geringer Hydrolyse trifft dies ziemlich genau zu; allein für stark hydrolysirte Salze sind die Abweichungen ziemlich erheblich, und ist dann vielmehr die bekannte Gleichung

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = k$$

gültig, worin V = Verdünnung und x = Grad der Hydrolyse. Zur Bestätigung wurde das 2.4-Dichlorphenolnatrium bei verschiedenen Verdünnungen untersucht. Auf Grund der (hier nicht wiedergegebenen) Versuchsreihen des Hrn. **Farmer** ergiebt sich:

Hydrolyse von $Cl_2C_6H_3.ONa$ bei 25°.

Verdünnung (V)	16	32	64
Hydrolyse (x) gefunden . . . . :	0.38 pCt.	0.52 pCt.	0.76 pCt.
» ber. nach $\frac{x^2}{(1-x)V} = k$:	0.37 »	0.53 »	0.75 »

Die Gültigkeit dieser Gleichung wird auch durch später folgende Messungen des Natriumsalzes aus Isonitrosoaceton bestätigt.

Nach dieser Gleichung ergiebt sich auch aus der gefundenen Hydrolyse des Natriumphenolats bei $V_{10.3} = 8.8$ pCt., die Hydrolyse bei V_{32} zu rund 5 pCt., welche Berechnung für den unten folgenden Vergleich der Hydrolyse sämmtlicher Phenolate erforderlich war.

Zusammenstellung und Discussion.

In der folgenden Tabelle sind die Affinitätsconstanten der untersuchten, schwachen bis sehr schwachen Säuren, nach steigenden K-Werthen geordnet, sodann die Δ-Werthe ihrer Natriumsalze und endlich die hydrolytischen Zersetzungsgrade der letzteren zum Vergleich zusammengestellt.

Säure	K bei 25°	Natriumsalz $\Delta_{1024\ 32}$	Hydrolyse bei V_{32}
Phenol	5.0×10^{-7}	28.0	ca. 6 pCt.
Monochlorphenol (*o*) [1] .	—	16.7	» 2.1 »
Dichlorphenol (2.4) . .	31×10^{-7}	11.9	» 0.52 »
Cyanphenol (*p*) . . .	61×10^{-7}	11.7	» 0.52 »
Trichlorphenol (2.4.6) .	1000×10^{-7}	—	0.37 »
Nitrophenol (*p*) . . .	96×10^{-7}	11.9	ca. 0.28 pCt.

[1] Nach **Bader** ist für Orthochlorphenol $K = 40 \times 10^{-7}$; doch ist dieser Werth jedenfalls zu hoch, da dieses Monochlorphenol nicht stärker sein kann, als 2.4-Dichlorphenol.

Die fünf ersten Repräsentanten, bei denen (da man die tautomeren Keto-Formen hier nicht zu berücksichtigen braucht) jede Möglichkeit einer constitutiven Veränderung des Phenoltypus, d. i. Bildung einer stärker sauren Form, ausgeschlossen ist, zeigen sehr deutlich: Je mehr die Affinitätsconstante der Säure wächst, um so geringer wird der Δ-Werth, bezw. die Hydrolyse ihres Natriumsalzes.

Abweichend verhält sich nur das Nitrophenol, das mehr als 10-mal so schwach ist wie Trichlorphenol und dennoch ein etwas weniger hydrolysirtes Natriumsalz liefert. Allein gerade dieser Widerspruch deutet auf die auch aus anderen Gründen wahrscheinliche constitutive Verschiedenheit beider, wonach die Wasserstoffverbindung das echte Nitrophenol, die Natriumverbindung aber ein Isonitrosalz sein dürfte.

Man kann also weiter sagen: Sehr schwache einbasische Säuren[1]) mit einer Affinitätsconstante von ca. 5×10^{-7} und noch kleineren Werthen geben (constitutiv unveränderte) Natriumsalze von sehr abnormer Leitfähigkeit (sehr grossen Werthen von $\Delta_{1024-32}$) und sehr starker Hydrolyse; Säuren mit einer rund 10-mal so grossen Affinitätsconstante (z. B. Dichlor- und Cyan-Phenol) erzeugen Natriumsalze, deren Δ-Werthe sich nur noch wenig über den normalen Werth (10—11 Einheiten) erheben, die sich aber noch durch Katalyse als merklich hydrolysirt erweisen und demgemäss auch Lakmus stark bläuen. Bei noch stärkeren Säuren (z. B. Trichlorphenol) tritt die

[1]) Bei schwachen zweibasischen Säuren werden die Verhältnisse etwas anders liegen; ihre Mononatriumsalze werden wegen des noch vorhandenen, zweiten, sauren Wasserstoffatoms weniger weitgehend hydrolysirt sein, als die Natriumsalze einbasischer Säuren von derselben Grössenordnung der Affinitätsconstante. Dies wurde durch Messungen von Hrn. Dr. Schümann an Monokaliumcarbonat und Mononatriumsulfhydrat bestätigt. Erinnert werde daran, dass Kohlensäure etwa die Affinitätsconstante $K = 3.2 \times 10^{-7}$, Schwefelwasserstoff etwa die Constante $K = 1.2 \times 10^{-7}$ besitzt, dass beide also noch hinter dem Phenol rangiren.

$KHCO_3$ bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
μ	97.8	100.4	104.1	106.6	107.8	109.6	12.3

Das Bicarbonat zeigt also, entsprechend seinem bekannten Verhalten gegen Indicatoren, einen fast normalen Δ-Werth; die Hydrolyse kann nicht beträchtlich sein; jedenfalls differirt sie sehr vor der starken Hydrolyse der Na-Salze einbasischer Säuren von annähernd gleicher Affinitätsconstante z. B. des Natriumphenolats.

NaSH bei 25°.

Natriumsulfhydratlösung wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in reinste Natronlauge von V_{32} bereitet; der Gehalt an Schwefelwasserstoff wurde jodometrisch bestimmt. Um sicher zu sein, dass kein unverbundenes

Hydrolyse noch mehr zurück, und dürfte von da ab in Folge unvermeidlicher Versuchsfehler nicht mehr genau zu bestimmen sein.

Somit kann man endlich vom Verhalten der Natriumsalze auf die Natur der zugehörigen Wasserstoffverbindung, zur Entscheidung, ob letztere eine echte Säure oder eine Pseudosäure ist, folgendermaassen schliessen.

Natriumsalzen, die etwa gleich stark oder noch weniger hydrolysirt sind, als die Natriumsalze des Phenols, der Monochlorphenole u. A. müssen constitutiv unveränderte Wasserstoffverbindungen, also echte Säuren mit Lakmusreaction und bestimmbarer (wenn auch vielleicht kleiner) Affinitätsconstante entsprechen. Dieser Schluss wird um so sicherer, je geringer die Hydrolyse der Natriumsalze wird, sodass Natriumsalzen mit fast normalen Δ-Werthen wohlausgesprochene echte (einbasische) Säuren mit einer Affinitätsconstante von mindestens 50×10^{-7} (meist aber wohl einer viel grösseren) entsprechen müssen.

Und hieraus folgt endlich umgekehrt: Wenn ein nur wenig hydrolysirtes Natriumsalz eine Wasserstoffverbindung mit sehr kleiner oder nicht mehr bestimmbarer Affinitätsconstante (kleiner als 5×10^{-7}) erzeugt, so ist diese reelle Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure. In manchen, und zwar glücklicherweise gerade in besonders wichtigen und häufigen Fällen ist nun dieser elektrische Gegensatz zwischen Wasserstoff- und Alkali-Verbindung besonders stark, der daraus folgende Schluss also besonders sicher und deshalb auch experimentell zu vereinfachen. Man kann alsdann auf die quantitativ exacte Methode der Bestimmung der Hydrolyse vermittelst Methylacetat verzichten — was schon deshalb häufig geschehen muss, weil dieselbe viel Zeit erfordert und deshalb bei zersetzlichen Salzen, wie Antidiazotaten, Erythronitrolaten, manchen Isonitrosalzen u. s. w. nicht anwendbar ist, und kann sich auf eine Indicatorreaction der freien Wasserstoffverbindung und, bei alkalischer Reaction des zugehörigen

---

Natron mehr vorhanden war, wurde eine Lösung mit etwa 2 pCt. Ueberschuss an Schwefelwasserstoff verwandt, da letzterer die Hydrolyse viel weniger beeinflusst als ersteres.

v	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
μ	98.0	100.2	103.3	106.2	108.5	112.2	14.2

Natriumsulfhydrat ist also, entsprechend der kleinen Affinitätsconstante des Schwefelwasserstoffs, wohl etwas mehr hydrolysirt, als Bicarbonat, aber doch auch viel weniger, als z. B. Natriumphenolat. Durch Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wird die Hydrolyse noch geringer:

($NaSH + {}^1/_3\ H_2S$) bei 25 pCt.

v	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
μ	100.7	101.9	105.0	105.8	109.2	113.0	12.3.

Nach J. Walker (Proc. Roy. Soc. 1894, 225) besitzt NaSH den Werth $\Delta_{1024-32} = 9$ und wirkt kaum verseifend auf Aethylacetat.

Natriumsalzes, auf dessen Leitfähigkeitsbestimmungen bei V_{32} und V_{1024} beschränken.

Danach ergeben sich folgende Fälle zur Beurtheilung für das Vorhandensein von Pseudosäuren, d. i. für das Eintreten intramolekularer Umlagerung bei der Bildung von Alkalisalzen:

I. Wasserstoffverbindung neutral gegen Lakmus. Elektrische Untersuchung derselben nicht erforderlich.

1. Alkalisalz ebenfalls neutral gegen Lakmus (Vorhandensein »abnormer Neutralisationsphänomene«). Elektrische Untersuchung des Salzes ebenfalls nicht erforderlich. Die Wasserstoffverbindung ist sicher eine Pseudosäure. Beispiel: Echtes Phenylnitromethan, $C_6H_5 . CH_2 . NO_2$, und Iso-Phenylnitromethannatrium, $C_6H_5 . CH : NO . ONa$.

2. Alkalisalz alkalisch gegen Lakmus. Leitfähigkeitbestimmung desselben erforderlich (quantitative Bestimmung der Hydrolyse durch Katalyse von Säureestern erwünscht). Wenn $\Delta_{1024-32}$ nicht mehr als 12—13 Einheiten beträgt, ist die Wasserstoffverbindung ebenfalls eine Pseudosäure. Beispiele: sogen. Oxyazokörper = Chinonhydrazone, $O : C_6H_4 : N . NH . C_6H_5$, und Oxyazobenzolsalze, $NaO . C_6H_4 . N : N . C_6H_5$; Isonitrosoaceton, $CH_3 . CO . CH : N . OH$, und sogen. Isonitrosoaceton-Natrium (s. die folgenden Abhandlungen).

II. Wasserstoffverbindung schwach; bezw. sehr schwach sauer gegen Lakmus.

Leitfähigkeitsbestimmung bezw. Bestimmung der Affinitätsconstante K erforderlich. Wenn hiernach K wegen Kleinheit der μ-Werthe kaum bestimmbar, die Säure also äusserst schwach ist (primäre Nitrosamine, $R . NH . NO$, Dinitroäthan, $CH_3 . CH[NO_2]_2$) oder wenn K sehr klein (unter 5×10^{-7}), die Säure also sehr schwach ist (Aethylnitrolsäure $CH_3 . C(NO_2) : N . OH$, $K = 1.6 \times 10^{-7}$), so folgt ebenfalls, wenn

1. Alkalisalz neutral gegen Lakmus (Elektr. Untersuchung nicht erforderlich): Die Wasserstoffverbindung ist eine Pseudosäure. Beispiele: Nitrophenylnitrosamin, $NO_2 . C_6H_4 . NH . NO$, und Antidiazotat, $NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{N} . ONa$; Aethylnitrolsäure, $CH_3 . C\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow N . OH\end{matrix}$, und Erythronitrolat, $CH_3 . C\begin{matrix}\nearrow N \\ \searrow O \\ NO . ONa\end{matrix}$ (?); Dinitroäthan, $CH_3 . CH(NO_2)_2$, und Isodinitroäthansalz, $CH_3 . C(NO_2) : NO . ONa$.

2. Alkalisalz alkalisch gegen Lakmus. Für diesen Fall wird die Entscheidung, ob echte oder Pseudosäure vorliegt, unsicher. Ist jedoch der Δ-Werth des Natriumsalzes fast normal, die Hydrolyse also sehr gering (oder die alkalische Reaction vielleicht sogar einer

minimalen Verunreinigung durch Alkalicarbonat zuzuschreiben, wie bei manchen Diazotaten), so ist die Wasserstoffverbindung auch hier eine Pseudosäure. Beispiel: *p*-Bromphenylnitrosamin, $Br.C_6H_4.NH.NO$, und *p*-Bromantidiazotat, $Br.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{N}.ONa$. Bei höheren *A*-Werthen ist die Untersuchung der Alkalisalze durch Ester-Katalyse erforderlich. Bleibt danach die quantitativ bestimmte Hydrolyse sehr weit hinter der des Phenolnatriums zurück (beträgt sie z. B. bei V_{32} nur einige Zehntelprocente, so ist die Wasserstoffverbindung ebenfalls eine Pseudosäure. Je mehr aber einerseits die Affinitätsconstante der schwach sauren Wasserstoffverbindung und andererseits die Hydrolyse der zugehörigen Alkalisalze wächst, um so mehr wächst natürlich auch die Unsicherheit, ausschliesslich aus diesen beiden Daten auf das Vorhandensein von Pseudosäuren zu schliessen, und es müssen die in meiner ersten Abhandlung angeführten, theilweise chemischen Methoden und specifischen Eigenthümlichkeiten (z. B. Bildung farbiger Salze aus farblosen Wasserstoffverbindungen) zur Entscheidung herangezogen werden. Man gelangt damit allmählich zu der letzten Kategorie:

III. Wasserstoffverbindung eine ausgesprochene Säure mit gut bestimmbarer Affinitätsconstante. Alkalisalze nicht merklich hydrolysirt. Da hiermit der elektrische Widerspruch zwischen Wasserstoff- und Alkali-Verbindung verschwindet, so hat die Wasserstoffverbindung in onisirtem Zustande dieselbe Constitution, wie die Alkaliverbindung. Jedoch kann bisweilen die undissociirte Wasserstoffverbindung andere Constitution besitzen, als die aus ihr hervorgehenden Ionen bezw. Salze: alsdann liegt Ionisationsisomerie vor, bezüglich deren Nachweis wieder auf die früheren Entwickelungen verwiesen sei. Beispiele: Echtes undissociirtes Nitroform, $HC(NO_2)_3$, und Isonitroform-Ionen und Salze: $C\lessdot^{(NO_2)_2}_{NOO.H}$ und $C\lessdot^{(NO_2)_2}_{NOOMe}$; undissociirte »Pseudo«-Violursäure und farbige, echte, dissociirte Violursäure-Ionen und echte Violurate. Hierher gehören auch die Chinonoxime und offenen Oximidoketone, die in der übernächsten Arbeit behandelt werden sollen.

Für die Ausführung des experimentellen Theiles dieser Arbeit statte ich Hrn. Dr. O. Graul meinen besten Dank ab.

461. R. C. Farmer und A. Hantzsch: Die Constitution der sogen. Oxyazokörper.

(Eingeg. am 6. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

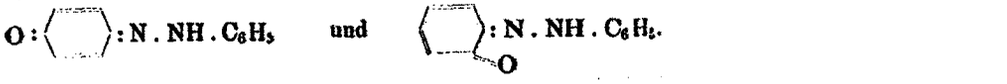
Die zahlreichen Versuche zur Aufklärung der Constitution der Oxyazokörper haben, soweit sie rein chemischer Natur waren, eine Entscheidung dieser Frage nicht bringen können, sondern nur in immer neuen Formen die Tautomerie derselben gemäss den beiden folgenden bekannten Formeln dargethan.

1. $C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OH$. Echtes Oxyazobenzol.
2. $C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : O$. Chinon-Phenylhydrazon.

So beschränken wir uns an dieser Stelle auf den Hinweis, dass gegenüber der älteren echten Azoformel zunächst Zincke[1]) durch seine wichtige Synthese des sog. Benzolazo-α-Naphtols aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin zuerst die Hydrazonformel befürwortete, und dass später H. Goldschmidt[2]) diesen chinoïden Typus für die sog. Orthooxyazokörper wahrscheinlich gemacht hat, während er für die Paraoxyazokörper die Azoformel beibehalten hat, die auch durch Mac Pherson[3]) und Auwers[4]) gestützt zu sein schien.

Durch die folgenden Versuche haben wir nach unserer Ansicht diese Frage endgültig folgendermaassen entschieden:

Alle sog. Oxyazokörper der Ortho- und der Para-Reihe sind in freiem Zustande thatsächlich Chinonhydrazone, entsprechen also den beiden einfachsten Typen:



Sie sind aber Pseudosäuren, d. i., die aus ihnen ableitbaren Salze sind echte Oxyazobenzolsalze von der Formel

$$NaO . C_6H_4 . N : N . C_6H_5.$$

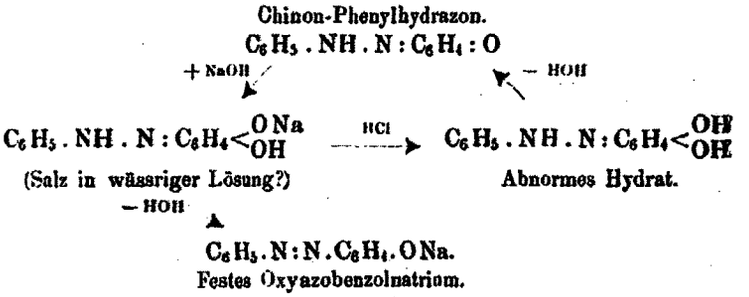
Dies ergiebt sich aus den folgenden allgemeinen Versuchsresultaten.

Das sogen. freie Oxyazobenzol ist indifferent gegen Indicatoren und ist ein Nichtelektrolyt; es bildet auch bei Ausschluss ionisirend wirkender Lösungsmittel kein Ammoniumsalz. Wäre die Verbindung wirklich Oxyazobenzol, $HO . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$, so müsste sie bei dem stark negativen Charakter der Azogruppe sicher stärker als Phenol sein, also nach der vorhergehenden Abhandlung eine zwar kleine, aber doch bestimmbare Affinitätsconstante besitzen, und direct ein Ammoniumsalz bilden können. Umgekehrt entspricht das Natriumsalz in jeder Weise einem negativ substituirten Phenolsalz; es ist zwar von alka-

[1]) Diese Berichte 17, 3026. [2]) Diese Berichte 28, 487; 24, 2300.
[3]) Diese Berichte 28, 2414. [4]) Zeitschr. phys. Chem. 21, 355.

lischer Reaction und etwas hydrolysirt, aber doch ausserordentlich viel weniger als Natriumphenolat; seine Hydrolyse, die wir bestimmt haben, ist nur etwa so stark, wie die des Trichlorphenol- oder Nitrophenol-Natriums; es ist also das echte Oxyazobenzol-Natrium, $NaO.C_6H_4.N_2.C_6H_5$.

Es existirt also folgender scheinbarer Widerspruch: die indifferente Wasserstoffverbindung, $(C_6H_5.N_2.C_6H_4.O)H$, müsste, wenn sie überhaupt Salze bilden könnte, ein äusserst stark hydrolysirtes Natriumsalz liefern. Das wirkliche Natriumsalz ist dagegen ein wenig hydrolysirtes Phenolsalz, dessen zugehörige freie Säure also ein stark saures Phenol sein müsste. Die Lösung dieses Widerspruches ist die, dass Wasserstoff- und Natrium-Verbindung constitutiv verschieden sind; der letzteren kommt der Phenoltypus zu, die erstere ist die durch Verschiebung des Wasserstoffs aus dem echten, aber nicht in freiem Zustande existenzfähigen Oxyazobenzol hervorgegangene Pseudosäure, das Chinonhydrazon. Letzteres muss sich natürlich als Pseudosäure bei der Salzbildung constitutiv verändern. Diese indirecte Salzbildung lässt sich in einfacher Weise nur glatt formuliren durch Anlagerung von Natronlauge und nachherige Abspaltung von Wasser; ähnlich lässt sich auch die umgekehrte Rückbildung des Chinonhydrazons aus dem Oxyazobenzolnatrium darstellen und zwar unter Vermittelung eines hydratischen Zwischenproductes:



Eine wichtige Stütze für die Richtigkeit dieser Formulirung liegt darin, dass derartige, von uns als »abnorme Hydrate« bezeichnete Zwischenproducte nach Hewitt und Pope[1]) wirklich existiren und aus manchen Oxyazobenzolsalzen beim Ansäuern niederfallen, sich aber nicht aus den festen sogen. Oxyazokörpern durch Berührung mit Wasser bilden, was bei der Annahme blossen Krystallwassers anzunehmen wäre. Als »abnorm« sind diese Hydrate auch deshalb zu bezeichnen, weil das echte Benzolazophenol, $HO.C_6H_4.N:N.C_6H_5$, weder als Phenol- noch als Azo-Körper ein Hydrat bilden sollte;

[1]) Diese Berichte 28, 799.

denn weder echte Phenole noch echte Azokörper hydratisiren sich unter ähnlichen Bedingungen. Die Bildung dieser Hydrate wird nur gemäss dem obigen Schema verständlich, wonach sie geradezu als Verbindungsglieder zwischen den freien sogen. Oxyazokörpern, den Chinonhydrazonen, und ihren constitutiv verschiedenen Metallsalzen, den echten Oxyazobenzolderivaten, erscheinen; denn je nach der Art der Wasserabspaltung kann ein solches Hydrat entweder Chinonhydrazon oder Oxyazobenzol (als Natriumsalz) liefern:

$$C_6H_5.NH.N:C_6H_4(OH)_2$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$C_6H_5.NH.N:C_6H_4:O \qquad C_6H_5.N:N.C_6H_4.ONa.$$

Dass diese Hydrate nicht sogen. molekulare Additionsproducte sein können, folgt auch daraus, dass einige sogar in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, zu Folge unserer kryoskopischen Bestimmungen als einheitliche, ungespaltene Moleküle existiren.

Durch den Nachweis, dass die freien sogen. Oxyazokörper Pseudosäuren mit indirecter Salzbildung sind, erklären sich auch einige andere, ohnedem unverständliche Erscheinungen; vor Allem die geringere Neigung der sogen. Orthooxyazokörper, Alkalisalze zu bilden. Lägen echte Oxyazokörper vor, so sollten, bei dem negativen Charakter der Azogruppe, die Orthoverbindungen eigentlich stärker sauer sein, also leichter Salze bilden, als die Paraverbindungen. Wenn aber das Umgekehrte der Fall ist, so ist dies nur so zu erklären: Orthochinonhydrazone sind stabilere Pseudosäuren als Parachinonhydrazone; deshalb werden letztere durch Alkalien leichter isomerisirt und bilden beständigere Alkalisalze, als die Orthoverbindungen. So findet die Umlagerung und Salzbildung am leichtesten bei den Paraderivaten der Benzolreihe statt; denn die Salze dieser Reihe sind ganz stabil; schwieriger bei den isomeren Orthokörpern, deren Salze sehr unbeständig sind; am schwersten bei den sogen. Azonaphtolen, und zwar nicht nur bei dem bekannten sogen. β-Naphtol-Azobenzol, sondern sogar bei dessen Chlor- und Nitro-Derivaten, die trotz der negativen Substituenten nur unter grösstem Zwange äusserst zersetzliche Salze vom wirklichen Phenoltypus bilden.

Auch die Constitution der Chlorhydrate der sogen. Oxyazokörper wird aus ähnlichen Gründen so gut wie sicher nicht dem Oxyazotypus (Formel 1), sondern dem Chinon-Hydrazontypus (Formel 2) entsprechen:

1. $HO.C_6H_4.N:N.C_6H_5$ (H, Cl)

2. $O:C_6H_4:N.NH.C_6H_5$. (H, Cl)

Für letztere Formel spricht, dass alsdann die Salzsäure an der wasserstoffreichsten, also an der stärkst basischen Stelle im Molekül

sich anlagert, und ferner, in Uebereinstimmung damit, die grössere Beständigkeit dieser Chlorwasserstoffadditionsproducte; denn es ist nicht einzusehen, dass echte Oxyazobenzole stärkere Basen wären, als Azobenzol selbst; eher wäre das Gegentheil zu erwarten.

Versuche, das sogen. Oxyazobenzol als Chinonphenylhydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chinon darzustellen, verliefen immer auf andere Weise, indem das Chinon zu Hydrochinon reducirt wurde und Oxydationsproducte der Hydrazine (Tetrazone u.s.w.) entstanden.

Aber auch Versuche zur Darstellung anderer Derivate vom Hydrazontypus waren erfolglos; es gelang weder durch directe Alkylirung, noch durch Synthese aus Nitrosobenzolen und Alkylanilinen ausser den längst bekannten, echten Sauerstoffäthern, z. B. $CH_3O.C_6H_4.N:N.C_6H_5$, auch noch die isomeren Stickstoffäther, z. B. $O:C_6H_4:N.N(CH_3).C_6H_5$, zu gewinnen.

Schliesslich werde noch auf die Parallele zwischen Oxyazobenzolsalzen und Antidiazosalzen einerseits, sowie den zugehörigen Pseudosäuren andererseits, den Chinonhydrazonen und primären Nitrosaminen aufmerksam gemacht. Die constitutive Verschiedenheit zwischen den Wasserstoffverbindungen und den Alkaliverbindungen wird in beiden Fällen dadurch bedingt, dass sich das Alkalimetall an den Sauerstoff, der Wasserstoff an den Stickstoff bindet:

Prim. Nitrosamin	Chinonhydrazon	Antidiazotat	Oxyazobenzolsalz
$C_6H_5.\dot{N}.H$	$C_6H_5.\dot{N}H$	$C_6H_5.\ddot{N}$	$C_6H_5.\ddot{N}$
$\dot{N}:O$	$\dot{N}:C_6H_4:O$	$\ddot{N}.ONa$	$\ddot{N}.C_6H_4.ONa$
Pseudosäuren.			Alkalisalze.

Experimentelles.

Chinon-Phenylhydrazon $O:C_6H_4:N.NH.C_6H_5$ und *p*-Oxyazobenzolnatrium $NaO.C_6H_4.N:N.C_6H_5$

Dass das sogenannte Oxyazobenzol kein echtes Phenol, sondern ein »Pseudophenol« ist, wird schon dadurch angedeutet, dass es in wässrig-alkoholischer Lösung neutral auf Lakmus reagirt, während die Phenole bekanntlich Lakmus deutlich röthen.

Die Bestimmungen der Leitfähigkeit werden durch die geringe Löslichkeit des Körpers in Wasser erschwert und etwas ungenau, denn die Versuchsfehler werden bei hohen Verdünnungen durch unvermeidliche Verunreinigungen und die Undeutlichkeit des Minimums (nach dem Telephon-Verfahren) sehr gross. Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz war es nicht möglich, die Bestimmungen bei 25° auszuführen, da sie sich erst bei etwa v_{2000} auflöste. Sie wurde daher mehrmals mit Wasser ausgekocht, um Verunreinigungen zu

entfernen, und dann eine Lösung bei 50° hergestellt. Die Stärke der Lösung wurde nachher colorimetrisch bestimmt — nämlich durch Ueberführung in das Natriumsalz und Vergleich mit einer Lösung von bekannter Concentration. Die Verdünnung wurde so zu ca. v_{1100} gefunden. Das Verdünnungswasser wurde auch auf Leitfähigkeit gemessen, und sein Werth abgezogen. Folgende Werthe sind (zum Vergleich) auf 25° reducirt:

Gef. $v_{1100} = 0.9,\ 1.3,\ 1.0.$

Das freie sogenannte Oxyazobenzol ist also selbst bei dieser hohen Verdünnung nur zu einem minimalen Grade ionisirt. Das Natriumsalz einer solchen Säure müsste also in wässriger Lösung äusserst stark hydrolysirt sein, wenn es analoge Constitution besässe. Thatsächlich verhält sich das wirkliche Salz ganz anders.

p-Oxyazobenzolnatrium, $NaO.C_6H_4.N:N.C_6H_5 + 3H_2O$, ist bisher auffallender Weise noch nicht beschrieben worden. Es fällt aus der Lösung des Chinonhydrazons in verdünntem Alkali durch concentrirtes Natron in Form gelber Blättchen nieder. Das auf dem Thonteller abgepresste und über Schwefelsäure gewichtsconstant gewordene Salz enthält 3 Mol. Wasser, die bei 100° unter Braunfärbung entweichen.

Ber. Na 8.39, H_2O 19.7.
Gef. » 8.45, 8.51, 8.52, » 19.0.

Aus der Lösung des Chinonhydrazons in Natriumäthylat wird es durch Aether als Alkoholat in grossen, gelben Blättern gefällt, die im Exsiccator allmählich unter Alkoholverlust roth werden. *p*-Oxyazobenzolnatrium löst sich ohne Trübung im Wasser auf, ein Zeichen dafür, dass es nur wenig hydrolytisch gespalten sein kann. Denn das Oxyazobenzol ist so äusserst schwer löslich im Wasser, dass es sich unbedingt abscheiden müsste, wenn das Salz auch nur mässig gespalten wäre. Etwas gespalten ist es jedoch, wie schon seine alkalische Reaction andeutet.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit dieses Natriumsalzes wurde das Chinonhydrazon durch Schütteln mit der berechneten Menge reiner Natronlauge gelöst und auf die richtige Verdünnung gebracht. Zwei Versuchsreihen ergaben:

Leitfähigkeit von $NaO.C_6H_4.N:N.C_6H_5$ bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
μ_1	62.4	64.2	66.2	68.6	71.4	74.5	12.1
μ_2	62.9	64.0	66.9	70.1	72.6	73.9	11.0.

Der Mittelwerth $\Delta_{1024-32} = 11.5$ liegt kaum über dem normalen; er ist nicht grösser, als der von *p*-Cyan- oder *p*-Nitro-Phenolnatrium; das Natriumsalz ist also jedenfalls nicht stark hydrolysirt, sondern etwa so wie ein negativ substituirtes Phenolat.

Der hydrolytische Zersetzungsgrad wurde exacter auch hier bestimmt durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch *p*-Oxyazobenzolnatrium. Die Versuche wurden genau auf die in der vorangehenden Arbeit beschriebene Weise ausgeführt. Sie waren aber mit einer Ungenauigkeit behaftet, weil das schwerlösliche Chinonhydrazon während der Reaction ausfiel. Das Gleichgewicht wurde natürlich dadurch gestört und folglich liess sich die bekannte Gleichung von Shields nicht anwenden. Diese Fehlerquelle durch die Ausscheidung des Chinonhydrazons liess sich auch nicht durch andere Berechnungsweisen eliminiren, weil die wirksame Menge des Chinonhydrazons, wegen der Anwesenheit variabler Mengen von Methylacetat und Methylalkohol (die seine Löslichkeit beeinflussen) nicht constant blieb. Weil ferner die Abscheidung schon in wenigen Minuten anfing, konnte auch aus den Anfangswerthen keine Constante berechnet werden. Versuche, die Löslichkeit durch Zusatz von Alkohol zu vergrössern, führten nicht zum gewünschten Resultat.

Die gefundenen Werthe stehen in folgender Tabelle.

Oxyazobenzolnatrium und Methylacetat bei 25° und v_{32}.

Zeit	C_2-x	$C-x$
0	3125	13108
4.0	3063	13046
18.0	2847	12830
29.7	2703	12686
57.5	2387	12370.

Da die Berechnung nach keiner der obigen Formeln erfolgen kann, blieb nichts anderes übrig, als die Anfangsgeschwindigkeit der Verseifung direct aus den ersten Beobachtungen zu berechnen und daraus den Grad der Hydrolyse zu schätzen, wie folgt:

Für die Reactionsgeschwindigkeit gilt bekanntlich stets die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(C-x)(C_1-x)$$

wobei x die in der Zeit t umgesetzte Menge des Esters, C und C_1 die Concentrationen des Natrons und des Esters bedeutet. Im Anfang ist $x = 0$, folglich

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot C \cdot C_1.$$

$\frac{dx}{dt}$ ergiebt sich aus den Anfangswerthen der obigen Tabelle zu 0.000140 Gramm-Mol. in der Minute; C_1 zu 0.000103; K ist in der vorhergehenden Abhandlung zu 10.2 bestimmt worden; woraus sich annähernd ergiebt:

Grad der Hydrolyse des Oxyazobenzolnatriums bei $V_{32} = 0.33$ pCt.

Obgleich nun dieser Werth nur annähernd genau sein kann, da die Verseifung hier nicht unerheblich anders verläuft, als bei Natriumsalzen der in Wasser leichter löslichen Phenole (was sich an Curven deutlich erkennen lässt), so ist doch jedenfalls sicher: *p*-Oxyazobenzolnatrium ist weit weniger hydrolysirt, als Phenolnatrium; seine Hydrolyse ist von derselben Ordnung, wie die des Cyanphenolnatriums oder des Nitrophenolnatriums. Das freie Oxyazobenzol müsste also sicher ein stark saures Phenol sein, im Gegensatz zu der indifferenten reellen Wasserstoffverbindung, dem Chinonhydrazon.

Chinonphenylhydrazon und Ammoniak reagiren, wie bereits oben erwähnt, bei Ausschluss von dissociirend wirkenden Lösungsmitteln nicht auf einander. Dass sich aber das Ammoniumsalz bei Anwesenheit von Wasser bilden lässt, ist leicht wahrzunehmen; denn das Chinonhydrazon ist leicht löslich in wässrigem Ammoniak, ein Zeichen dafür, dass die Hydroxylionen des Ammoniumhydroxyds eine Umlagerung in echtes Oxyazobenzol bewirkt haben, welches sich dann mit Ammoniak vereinigt. Das feste Ammoniumsalz liess sich allerdings trotz verschiedener Versuche nicht isoliren; denn beim Abdunsten der alkoholischen oder wässrigen Lösung entweicht alles Ammoniak. Dass das Salz aber in wässriger Lösung — wenngleich stark hydrolytisch gespalten — vorhanden ist, ergiebt sich unzweifelhaft aus Leitfähigkeitsbestimmungen derartiger Lösungen, welche mehr als doppelt so grosse Werthe ergaben, wie die des Ammoniaks.

Das Verhalten des Chinonhydrazons in benzolischer Lösung gegen Phosphorpentachlorid lässt sich nicht zum Nachweis der Abwesenheit einer Hydroxylgruppe anwenden, denn es entsteht hierbei stets das Chlorhydrat. Ferner ergab die Reaction in kaltem Benzol nach Paganini[1]) Benzolazophenylphosphat und *p*-Chlorazobenzol.

Essigsäureanhydrid bildet stets direct Oxyazobenzolacetat auch in kalter benzolischer Lösung, welche Reaction sich nur unter Annahme eines dem abnormen Hydrat entsprechenden Additionsproductes formuliren lässt:

$$C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : O + O(COCH_3)_2 = C_6H_5 . NH . N : C_6H_4(O . COCH_3)_2$$

$$C_6H_5 . NH . N : C_6H_4(O . COCH_3)_2 = C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . O . COCH_3 + CH_3 . COOH.$$

Erneute Versuche zur Synthese von Chinonhydrazonen aus Chinon und Hydrazonen blieben erfolglos; das Chinon reducirte sich zu Hydrochinon, die Hydrazine wurden oxydirt. So lieferte auch

[1]) Diese Berichte 24, 265.

Diphenylhydrazin nicht das erwartete Product $(C_6H_5)_2N.N:C_6H_4:O$ vom Chinontypus, sondern vielmehr Diphenyltetrazon (Schmp. 123°; Analyse: gef. C 78.8, H 5.6, N 15.1 pCt, ber. C 79.1, H 5.5, N 15.4 pCt.

Meta-Oxyazobenzol, das im Gegensatz zum sogen. Para-Oxyazobenzol sich nicht umlagern könnte, also ein echtes Phenol sein müsste, konnte leider nicht dargestellt werden, weder durch Condensation von Nitrosobenzol mit Metamidophenol, noch durch Diazotirung von Metamido-Azobenzol.

Chinonhydrazon-Hydrate. Den bereits bekannten »abnormen Hydraten« vom Typus $(HO)_2C_6H_4:N.NH.C_6H_5$ haben wir zahlreiche neue hinzugefügt, in der Erwartung, bei geeigneter Wahl der Substituenten besonders stabile Repräsentanten zu erhalten, was jedoch nur theilweise gelungen ist. Immerhin können die Angaben über diese Körper nunmehr verallgemeinert werden:

Die abnormen Hydrate erhalten nur in einigen Fällen 1 Mol. Wasser; häufiger, wie Hewitt und Pope schon gezeigt haben, nur $^1/_2$ Mol. Sie unterscheiden sich meistens deutlich von den Anhydriden durch ihre dunklere Farbe. Sie sind meist roth bis orange gefärbt, die Anhydride dagegen meistens gelb. Fast alle Hydrate zeigen tiefere Schmelzpunkte, als die Anhydride; manche gehen aber beim Erhitzen direct in die Anhydride über, ohne vorher zu schmelzen. Die Wasserabspaltung zeigt sich dann meist durch den Farbenübergang. In Lösung sind Hydrat und Anhydrid gleich gefärbt. Die meisten Hydrate sind ziemlich zersetzlich und verlieren ihr Wasser schon beim Stehen an der Luft. Einige lassen sich jedoch unzersetzt aufbewahren und manche sogar aus Benzol ohne Entwässerung umkrystallisiren. In allen Fällen wird das Wasser beim Erwärmen abgegeben. Die beste Methode zur Darstellung der Hydrate ist die Behandlung des Chlorhydrats mit Wasser (oder Soda oder Natriumacetatlösung) wobei also Chlorwasserstoff abgespalten und Wasser angelagert wird. Die Hydrate entstehen auch beim Fällen der alkoholischen Lösung des betreffenden Chinonhydrazons mit Wasser, sowie aus den Oxyazobenzolsalzen durch Ansäuern. Gewöhnliches Chinon-Phenylhydrazon, sowie das *p*-Chlor- und *p*-Brom-Derivat, bilden, in Bestätigung der Angaben von Hewitt und Pope, keine Hydrate. Bei der Methylirung entstehen sowohl aus den Natrium- wie auch aus den Silber-Salzen keine Stickstoffäther, sondern ausschliesslich die Sauerstoffäther, d. i. die Azoanisole; so z. B. aus Chinon-*p*-Chlorphenylhydrazon das *p*-Chlorbenzolazoanisol vom Schmp. 121°.

$C_{13}H_{11}N_2OCl$. Ber. C 63.3, H 4.5, Cl 14.4.
Gef. » 63.3, » 5.0, » 14.2.

Auffallend ist, dass dieser Aether, wie auch andere Azoanisole, sich nicht wie das Azobenzol mit Benzolsulfinsäure zu einem farblosen Additionsproduct vom Typus des Hydrazobenzols vereinigt.

Chinon-*m*-Phenylhydrazon verhält sich ähnlich. Der noch nicht dargestellte *O*-Methyläther, das *m*-Chlorbenzol-azoanisol, durch Digestion aus dem Natriumsalz bei 90° entstehend, krystallisirt etwas schwierig und erst nach dem Entfernen des unangegriffenen Oxyazokörpers durch Natron in gelben Nadeln vom Schmp. 53°.

$C_{13}H_{11}N_2OCl$. Ber. C 63.3, H 4.5.
Gef. » 63.1, » 4.5.

Chinon-*o*-Tolylhydrazon, $C_6H_4(O):C_6H_4:N.NH.C_6H_4.CH_3$, aus Orthotoluoldiazoniumchlorid nach Paganini[1]) dargestellt und gereinigt, schmilzt wasserfrei bei 102°. Aus dem Natriumsalze fällt nach Hewitt und Pope ein Hydrat mit $^1/_2$ Mol. Wasser vom Schmp. 76°. Nach unseren Versuchen liegt jedoch der Schmp. bei 66°; ferner entscheidet die Fällungstemperatur, ob man das Chinon-*o*-Tolylhydrazon als Hydrat oder als Anhydrid bekommt. Dadurch erklärt sich auch, dass Jacobson[2]) aus einer und derselben Lösung Producte von zwei verschiedenen Schmelzpunkten erhielt.

Bei 0° erhält man das Chinon-*o*-Tolylhydrazon in Form seines Hydrats, bei Zimmertemperatur dagegen stets das Anhydrid. Das Hydrat schmolz stets bei 66° und nicht bei 76°. Es lässt sich vorsichtig aus kaltem Benzol in gelben Blättchen ohne Entwässerung umkrystallisiren, verwittert aber allmählich an der Luft.

$C_{13}H_{11}N_2O$. Ber. C 73.6, H 5.7.
Gef. » 73.2, » 6.0.

Auch das durch Essigsäureanhydrid darstellbare Acetat vom Schmp. 65° liefert durch Verseifen mit Natron, gleich dem Chlorhydrat durch Wasser bei 0°, das bei 66° (nicht bei 76°) schmelzende Hydrat.

Dasselbe Chinon-Tolylhydrazon (also nicht ein Isomeres) entsteht auch in geringer Menge aus *o*-Nitrosotoluol und Paramidophenol in Eisessig-Alkohollösung, aus der es als Chlorhydrat isolirt und als Hydrat gefällt wurde.

Der Methyläther (*o*-Toluolazo-Anisol) ist sowohl durch Methylirung als auch aus Nitrosotoluol und Paranisidin erhältlich. Schwierig krystallisirend in braunen Nadeln vom Schmp. 59°.

Chinon-Pseudocumolhydrazon bildet ein bei 162° schmelzendes Chlorhydrat, aber kein Hydrat. Sein Methyläther, das Pseudocumol-azoanisol, krystallisirt in braunen Nadeln vom Schmp. 89°.

$C_{16}H_{18}N_2O$. Ber. C 75.6, H 7.1.
Gef. » 75.5, » 7.4.

[1]) Diese Berichte 24, 365. [2]) Ann. d. Chem. 287, 161.

Toluchinon-Phenylhydrazon vom Schmp. 109° liefert ein bei 185° sich zersetzendes, luftbeständiges Chlorhydrat und aus diesem ein Hydrat, $(HO)_2C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_5$. Dunkelorangefarbene Krystalle vom Schmp. 90°, an der Luft langsam, im Exsiccator rasch verwitternd.

Ber. für 1 Mol. H_2O: Procente 7.8. Gef. 7.9.

o-Chlorchinon-Phenylhydrazon, $O:C_6H_3Cl:N.NH.C_6H_5$, bisher noch nicht dargestellt, entsteht neben erheblichen Mengen von Harz aus Diazoniumchlorid und Orthochlorphenolnatrium; es wird aus dem Filtrate vom Harz durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure gefällt und aus Ligroïn vom Schmp. 88° erhalten.

$C_{12}H_9N_2OCl$. Ber. C 61.9, H 3.9.
Gef. » 61.9, » 4.1.

Das Chlorhydrat vom Schmp. 150° wird schon an feuchter Luft in ein unbeständiges Hydrat verwandelt, das auch aus der alkoholischen Lösung des Hydrazons durch Wasser gefällt wird. Ziegelroth gefärbt; Schmp. 73°; sehr leicht verwitternd; wahrscheinlich 1 Mol. Wasser enthaltend. Die ziegelrothe Farbe des bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei gewordenen Körpers schlägt merkwürdiger Weise erst bei etwa 50° in die gelbe des ursprünglichen Hydrazons um.

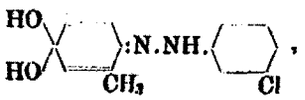
Nitrochinon-Phenylhydrazon (sogen. Benzol-azo-Orthonitrophenol) bildet Salze sogar mit Natriumcarbonat und wird aus der alkalischen Lösung nicht durch Kohlensäure gefällt, erzeugt auch kein Chlorhydrat, aber auch kein Hydrat.

Toluchinon-*m*-Chlorphenylhydrazon,
$O:C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_4Cl$,

bisher noch nicht beschrieben, wird wie das vorher beschriebene Hydrazon aus *m*-Chlordiazoniumchlorid und alkalischem *m*-Kresol gewonnen, fällt jedoch aus dem Filtrate vom Harz durch Essigsäure stets als Hydrat aus, aus dem das Anhydrid am bestem durch andauerndes Kochen der benzolischen Lösung in dicken, gelben Prismen vom Schmp. 104° krystallisirt erhalten wird.

$C_{13}H_{11}ClN_2O$. Ber. C 63.3, H 4.5.
Gef. » 63.2, » 4.9.

Das Hydrat,



zeichnet sich durch besondere Beständigkeit und durch die Leichtigkeit aus, mit welcher es aus dem Anhydrid entsteht. Man erhält es auf übliche Weise aus dem Chlorhydrat durch Wasser sowie aus seiner Lösung in Alkohol oder Natronlauge durch Fällen mit Wasser. Ferner

entsteht es durch freiwilliges Verdunsten der Lösungen des Anhydrids an der Luft, wobei allerdings gleichzeitig meist noch etwas unverändertes Anhydrid vom Schmp. 104° erhalten wird. Es ist so beständig, dass es sich aus Benzol und Ligroïn bei mittlerer Temperatur unverändert umkrystallisiren lässt. Zu Folge der Bestimmung des Molekulargewichts in benzolischer Lösung durch die Gefrierpunktsmethode ist es in dieser Lösung grösstentheils als undissociirtes Hydrat vorhanden; auch zeigt schon die Thatsache, dass man das Hydrat vorsichtig aus Benzol umkrystallisiren kann, dass es in dieser Lösung vorwiegend als solches vorhanden sein muss, da ja Benzol keine erhebliche Menge von Wasser löst. Das Hydrat bildet flache rothe Nadeln vom Schmp. 76°, ist ganz luftbeständig, verwittert aber über concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd und schmilzt dann als Anhydrid bei 104°. Trotz der Begier, mit der das Anhydrid auch in wasserfreien Lösungsmitteln sich in das Hydrat verwandelt, besitzt auffallenderweise das feste Hydrat keine Neigung Wasser aufzunehmen.

Gewichtsverlust des lufttrocknen Hydrats über Phosphorpentoxyd:

Ber. für 1 Mol. H_2O: Procente 6.8. Gef. 6.6.

Ein chemischer Unterschied im Verhalten zwischen dem Hydrat und dem Anhydrid liess sich nicht nachweisen. Essigsäure löste das Hydrat zwar reichlicher auf, als das Anhydrid, wirkte aber in der Kälte nicht ein. Beide Lösungen schieden beim Verdunsten an der Luft das Hydrat, also nicht etwa ein Acetat ab.

Benzoylchlorid wirkte dagegen leicht und vollständig ein. Das mit verdünnter Natronlauge von überschüssigem Benzoylchlorid befreite Product krystallisirt aus Alkohol in lichtgelben Nadeln vom Schmp. 101°, die in Natronlauge unlöslich sind und von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen werden. Die Analyse stimmte für das Benzoat, $C_6H_5.CO.O.C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_4Cl$.

Ber. C 68.5, H 4.3.

Gef. » 68.7, » 4.4.

Toluchinon-*o*-Tolylhydrazon wird aus diazotirtem Orthotoluidin und stark alkalischem *m*-Kresol in ziegelrothen Nadeln vom Schmp. 111° erhalten.

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. C 74.3, H 6.2.

Gef. » 74.4, » 6.7.

Das bei 157° schmelzende Chlorhydrat, bezw. das Natriumsalz beim Ansäuern liefert das Hydrat, $(HO)_2C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_4.CH_3$, vom Schmp. 83°; hellroth, rasch verwitternd, aber erst beim Erhitzen ohne weiteren Gewichtsverlust die lichtere Farbe des ursprünglichen Hydrazons annehmend.

o-Chlorchinon-*o*-Tolylhydrazon, aus Orthotoluoldiazoniumchlorid und alkalischem *o*-Chlorphenol neben harzigen Producten ge-

bildet und aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt, schmilzt, aus Ligroïn umkrystallisirt, bei 97°.

$C_{13}H_{11}N_2OCl$. Ber. C 63.3, H 4.5.
Gef. » 63.6, » 4.7.

Es löst sich sogar in Natriumcarbonat auf, röthet aber trotzdem als Pseudosäure nicht Lakmus.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 148°; das gelbbraune Hydrat ist sehr unbeständig.

Chinon-*p*-Oxyphenylhydrazon, $O:C_6H_4:N.NH.C_6H_4.OH$ (sogen. Parazophenol), nach Weselsky und Benedikt[1]) aus *p*-Nitrophenol erhalten, liefert bekanntlich ein gegen 100° sich entwässerndes Hydrat. Die Lösung reagirt neutral, was mit der obigen Hydrazonformel trotz des einen noch vorhandenen Hydroxyls insofern übereinstimmt, als die Verbindung hiernach als ein Paramidophenolderivat erscheint, und als solches nicht sauer sein wird. Die Leitfähigkeitsbestimmung scheiterte an der Schwerlöslichkeit der Substanz; die ihres Natriumsalzes zeigte die geringe Hydrolyse der negativ substituirten Phenole. Gef. $\mu_{32} = 67.6$, $\mu_{1024} = 79.7$, also $\Delta_{1024-32} = 12.1$.

Von Orthochinon-Hydrazonen der Benzolreihe, den Kuppelungsproducten von Phenolen mit besetzter Parastellung, wurde *o*-Toluchinon-Phenylhydrazon, $CH_3.C_6H_3\lessdot^{O}_{N.NH.C_6H_5}{}^{(1)}_{(2)}$ (sogen. Benzol-azo-Parakresol) und Pseudocumochinon-Phenylhydrazon,

$$(CH_3)_3C_6H\lessdot^{O}_{N.NH.C_6H_5}{}^{(1)}_{(2)},$$

nochmals auf Salzbildung untersucht. Im Gegensatz zu den Parachinonhydrazonen löst sich Ersteres nicht mehr in der monomolekularen Menge Natron, letzteres ist sogar in überschüssigem Alkali beim Erwärmen unlöslich. Aus ersterem lässt sich das Natriumsalz zwar noch durch sehr concentrirte Lauge in fester Form erhalten, wird aber durch Wasser grösstentheils wieder in's Hydrazon verwandelt. Hydrate dieser Orthochinonderivate wurden nicht beobachtet.

Orthochinon-Hydrazone der Naphtalinreihe zeigen bekanntlich so geringe Tendenz zur Salzbildung, dass z. B. das bekannte sogen. Benzol-azo-*β*-Naphtol als ganz indifferent gilt. Immerhin liefert dasselbe beim Erwärmen mit der berechneten Menge Natrium- oder Kalium-Aethylat im Exsiccator feste Alkalisalze von grünem Oberflächenschimmer, die allerdings durch Wasser sofort zersetzt werden. Etwas gesteigert wird die Tendenz zur Salzbildung durch Einführung negativer Gruppen.

---

[1]) Ann. d. Chem. 196, 340.

β-Naphtochinon-Chlorphenylhydrazon, $O:C_{10}H_6:N.NH.C_6H_4Cl$, aus *p*-Chlordiazoniumchlorid, vom Schmp. 163° und β-Naphtochinon-*p*-Nitrophenylhydrazon, $O:C_{10}H_6:N.NH.C_6H_4.NO_2$, vom Schmp. 216°, sind zwar auch noch in verdünnten Laugen unlöslich, werden aber durch concentrirtes Kali in dunkelfarbige Salze verwandelt, die freilich auch durch Wasser zersetzt werden.

---

462. R. C. Farmer und A. Hantzsch: α-Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren.

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unter den verschiedenen Gruppen der Pseudosäuren nehmen diejenigen eine besondere Stellung ein, die im festen und undissociirten Zustande farblos sind, aber constitutiv, verschiedene, farbige, feste Alkalisalze und Ionen bilden. Es sind Oxime mit Nachbarstellung negativer Gruppen, nämlich die Nitrolsäuren[1]) mit der Gruppe $C(:N.OH).NO_2$ und die Violursäure[2]), sowie andere ringförmige α-Oximidoketone mit der Gruppe $C(:N.OH).CO$, die trotz ihrer Farblosigkeit im festen und undissociirten Zustande intensiv rothe oder violette Ionen und Alkalisalze erzeugen, welche, wie nachgewiesen wurde, einem anderen Structurtypus angehören. Zu diesen Gruppen von Pseudosäuren gehören aber auch, wie hier gezeigt werden wird, die offenen, einfachsten α-Oximidoketone, wie das Isonitrosoaceton, $CH_3.CO.CH:N.OH$, und die Chinonoxime.

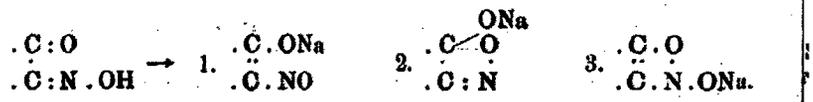
Am durchsichtigsten liegen die Verhältnisse beim Isonitrosoaceton; sie entsprechen völlig denen der Nitrolsäuren. Das Isonitrosoaceton ist wie die Aethylnitrolsäure von minimalem Leitvermögen; es röthet nicht einmal Lakmus, ist also auch in wässriger Lösung ausschliesslich als echtes, kaum dissociirtes Oxim vorhanden. Die Ionisation und damit die Atomverschiebung erfolgt erst unter dem Einflusse des Alkalis. Das Natriumsalz aus Isonitrosoaceton ist nur sehr wenig hydrolysirt. Trotzdem also das Isonitrosoaceton nicht den Namen einer Säure verdient, liefert es doch Alkalisalze, die nicht von einer äusserst schwachen Säure abgeleitet werden können; das Natriumsalz kann nicht das constitutiv unveränderte, echte Oximsalz, $CH_3.CO.CH:NONa$, sein. Auch unterscheidet es sich durch seine gelbe Farbe ebenso von der farblosen (scheinbaren) Muttersubstanz, wie die rothen Nitrolate und die violetten Violurate von den zugehörigen farblosen Wasserstoffverbindungen, den Nitrolsäuren und der (Pseudo-)Violur-

[1]) Hantzsch und Graul, diese Berichte 30, 2854.
[2]) Guinchard, diese Berichte 32, 1723.

säure. Auch offene α-Oximidoketone müssen sich also bei der Salzbildung als Pseudosäuren intramolekular verändern.

Etwas complicirter liegen die Verhältnisse bei den Chinonoximen, und zwar sowohl bei denen der Parareihe, als auch bei denen der Orthoreihe; sie entsprechen beide als Pseudosäuren der Violursäure: die festen, undissociirten Verbindungen werden in allen Fällen echte Oxime sein; da sie aber schon in wässriger Lösung (im Gegensatz zum Isonitrosoaceton und der Aethylnitrolsäure) wohlausgesprochene Säuren darstellen — die Lösung aus Chinonoxim ist etwa so stark wie die der Nitrophenole — und da ihre Salze garnicht mehr merklich hydrolysirt sind, so können die Salze und Ionen aus Chinonoximen nicht echte Salze und Ionen des Chinonoxims darstellen. Denn alle echten Oxime sind, so lange sie constitutiv unverändert sind, selbst bei Nachbarschaft stark negativer Gruppen äusserst schwache Säuren; so steht die Aethylnitrolsäure, $CH_3.C(NO_2):N.OH$, an Stärke noch weit hinter dem Phenol. So ist auch das dem Chinonmonoxim, $O:C_6H_4:N.OH$, nächststehende Chinondioxim, $HO.N:C_6H_4:N.OH$, wie übrigens auch das Chinon selbst, ein äusserst schlechter Elektrolyt, dessen Salze vom unzweifelhaften Oximtypus deshalb auch äusserst stark hydrolysirt sind. Die Salze und Ionen aus Chinonmonoxim leiten sich also von einer constitutiv veränderten und dadurch stärker gewordenen Säure ab. Genau wie bei der Violursäure herrscht also auch bei den Chinonoximen Ionisationsisomerie, die sich durch Bildung farbiger Ionen und Salze aus farblosen Wasserstoffverbindungen durch das Auge in beiden Fällen verfolgen lässt. Die freien, undissociirten, farblosen, echten Oxime werden durch Alkalien total, aber (im Gegensatz zum Isonitrosoaceton) auch schon durch Wasser partiell, d. i. entsprechend dem jeweiligen Dissociationsgrade isomerisirt, sodass in wässriger Lösung der dissociirte (farbige) Antheil und der undissociirte (farblose) Antheil constitutiv verschieden sind. Ja, da Chinonmonoxim schon in organischen Lösungsmitteln grünliche Flüssigkeiten erzeugt, dürfte schon in diesem Zustand eine minimale Umwandelung eingetreten sein.

Für die Structur dieser Salze aus Verbindungen von der Form $CO.C:N.OH$ kommen drei Formeln in Betracht; am einfachsten erscheint ihre Auffassung als Salze von Nitrosophenolen bezw. von Nitrosoalkoholen (1); doch sind auch die Formeln (2) und (3) möglich.



Ja, es spricht gegen die Nitrosoformel (1) nicht nur der vermuthlich besonders gespannte Zustand, in welchem alsdann in der Fettreihe z. B. das Salz aus Isonitrosoaceton als $CH_3.C(ONa):CH.NO$

existiren würde, sondern noch mehr der Umstand, dass alsdann wohl auch die Salze aus Nitrophenolen wirkliche Nitrophenolsalze, $NO_2 . C_6H_4 . ONa$, sein sollten, was trotz dieser bisher üblichen Auffassung wenig wahrscheinlich ist. Formel (2) wurde früher den Violuraten zu Grunde gelegt[1]); doch ist uns inzwischen die Formel (3) deshalb wahrscheinlicher geworden, weil in ihr das Alkalimetall an der negativsten Stelle, die überhaupt construirbar ist, fixirt ist; es erscheint nicht nur, wie auch in Formel (2), an einem Hydroxyl eines aus lauter negativen Elementen zusammengesetzten, sauerstofffreien Ringes gebunden, sondern befände sich ausserdem in nächster Nähe des Stickstoffs, also an der negativsten Stelle des ganzen Complexes.

Bemerkenswerth ist auch die Thatsache, dass die Kalium- und Natrium-Salze aus manchen Chinonoximen je nach ihrem Wassergehalte verschiedenfarbig (roth oder grün) sind; ferner, dass ihre wässrigen Lösungen in concentrirtem Zustande tief roth, in verdünntem aber gelbgrün sind, und alsdann genau dieselbe Farbe und dieselben Absorptionsspectren besitzen, wie die Lösung der partiell ionisirten Wasserstoffverbindung von gleicher Ionenconcentration. Vielleicht sind auch diese Verschiedenheiten der Färbungen durch eine Verschiedenheit bezw. Aenderung der Constitution bedingt; doch wären Speculationen hierüber verfrüht. So ist die Structur aller dieser farbigen (gelben, rothen, violetten Salze) aus α-Ketoximen und Chinonoximen, wie auch aus Violursäure, noch unsicher, und es sollen nur der Einfachheit halber, mit Rücksicht auf die wohl allgemein angenommene Tautomerie zwischen Chinonoximen und Nitrosophenolen, die aus den Oximen gebildeten Salze bis auf Weiteres als Nitrosophenol- (bezw. Nitrosoalkohol)-Salze bezeichnet werden. Sicher ist jedoch die wesentlichste Thatsache, dass alle diese Salze nicht normale Oximsalze sind, sondern dass sich die Gruppen $CO . C : N . OH$ und $NO_2 . C : N . OH$ bei der Ionen- und Salz-Bildung intramolekular verändern.

Experimentelles.

Isonitrosoaceton, $CH_3 . CO . CH : N . OH$, vom Schmp. 65° löst sich in Wasser zu einer gegen Lakmus völlig neutralen Flüssigkeit. Es ist, wie auch andere Oxime, nur minimal dissociirt.

Leitfähigkeit bei 25°.

v	32	64	128	256	512
μ	0.20	—	0.47	—	0.61.

Aus diesen sehr kleinen Werthen liesse sich zwar eine Dissociationsconstante von etwa 0.000001 berechnen, doch ist angesichts der Neutralität gegen Lakmus wahrscheinlicher, dass die sehr geringe

[1]) Diese Berichte 32, 1732.

Leitfähigkeit hier, wie bei anderen Oximen, nicht von einer Dissociation als Säure, sondern eher von einer Dissociation als Salz herrührt (vergl. die vorangehende Arbeit von Hantzsch über sehr schwache Säuren).

Das Natriumsalz aus Isonitrosoaceton, das auch in wässriger Lösung stark gelb ist, zeigt aber sicher nicht die Eigenschaften eines Oximsalzes. Es ist nämlich, wie auf zweierlei Weise gefunden wurde, trotz seiner alkalischen Reaction auf Lakmus nur wenig hydrolysirbar. Erstens ergab sich durch Bestimmung der Leitfähigkeit, dass die Leitfähigkeitszunahme $\mu_{1024} - \mu_{32}$ den normalen Werth (10—12) nur wenig übertrifft, dass das Salz also einer wohl ausgesprochenen Säure zugehören muss.

Leitfähigkeit von $CH_3(CO.CHNO)Na$ bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	Δ
μ	68.8	73.4	74.2	76.6	80.3	81.2	12.4.

Zweitens wurde die Hydrolyse durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat bei drei verschiedenen Verdünnungen quantitativ bestimmt.

Natriumsalz aus Isonitrosoaceton + Methylacetat bei 25°.

v = 16.

Zeit (Minuten)	0	1100	1100	1380	2465
$C_2 - x$	6250	3098	3085	2868	2190
$C - x$	26216	23064	23051	22834	22156
Constante	—	405	410	393	378

Constante im Mittel = 396.

$K = 4.47 \times 10^{-8}$; $A = 5.27 \times 10^{-4}$.

Grad der Hydrolyse = 0.84 pCt.

v = 32.

Zeit (Minuten)	0	720	840	960	1920	2100
$C_2 - x$	3125	1803	1737	1622	1236	1194
$C - x$	13108	11786	11720	11605	11219	11177
Constante	—	196	191	205	194	190

Constante im Mittel = 197.

$K = 4.45 \times 10^{-8}$; $A = 3.71 \times 10^{-4}$.

Grad der Hydrolyse = 1.19 pCt.

v = 64.

Zeit (Minuten)	0	1135	1135	1420	1420	3260
$C_2 - x$	1563	557	576	501	523	257
$C - x$	10486	9480	9499	9424	9446	9180
Constante	—	212	203	201	195	190

Constante im Mittel = 200.

$K = 506 \times 10^{-8}$; $A = 2.79 \times 10^{-4}$.

Grad der Hydrolyse = 1.78 pCt.

Die Hydrolyse folgt der Gleichung: $\frac{x^2}{v\,(1-x)} = K$; denn es ergiebt sich nach dieser Gleichung:

	bei	v = 16	v = 32	v = 64
Procente der Hydrolyse	Ber.	0.86	1.21	1.71.
» »	Gef.	0.84	1.19	1.78.

Man sieht ferner, dass die Werthe für ein Oximsalz viel zu klein sind, denn alle echten Oximsalze sind äusserst stark hydrolysirt. Das Salz ist aber weit weniger hydrolysirt, als Phenolnatrium und sogar Chlorphenolnatrium; die dem Salz zu Grunde liegende Säure ist also von der Ordnung der stärkeren Phenole, kann also mit dem neutralen Oxim nicht identisch sein. Eine solche Säure müsste auch direct mit trocknem Ammoniak ein Ammoniumsalz bilden; doch war dies, übereinstimmend mit der Natur des reellen Isonitrosoacetons, nicht möglich.

Chinonmonoxim ⇄ Nitrosophenol (?)

Chinonmonoxim erzeugt in wässriger Lösung, wie schon Trübsbach[1]) fand, eine ausgesprochene Säure, doch ergaben seine Leitfähigkeitsbestimmungen eine mit der Verdünnung abnehmende Constante, die zudem fast noch einmal so gross war, als die von uns gefundene. Wahrscheinlich lag ihm ein unreineres Präparat vor. Wir reinigten dasselbe durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Thierkohle, Ausfällen mit Säure und Umkrystallisiren aus heissem Toluol durch rasches Abkühlen; endlich durch nochmaliges Umlösen dieser Krystalle aus Aether unter Zusatz von Thierkohle. Die so erhaltenen gelblich-weissen Krystalle liessen sich fast beliebig lange unverändert aufbewahren.

Leitfähigkeit bei 25°.

v	128	256	512	1024
μ	2.1	3.3	4.8	6.4
K	0.000028	0.000034	0.000036	0.000032.

Die Constante (K im Mittel = 0.000033) übertrifft die der Nitrophenole, wird also den Ionen eines Nitrosophenols oder einer ähnlich constituirten Säure zukommen. Da die grünliche Färbung der Lösung dem dissociirten Antheil und nicht der gesammten gelösten Substanz proportional ist, so wird die wässrige Lösung gleich der der Violursäure aus einem Gleichgewichte von undissociirtem, farblosem, echtem Chinonmonoxim und den Ionen der constitutiv verschiedenen, stärkeren Säure (des Nitrosophenols?) bestehen.

Nitrosophenol(?)-Natrium wird am besten frei von Natron durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether zuerst als gelbbraunes Alkoholat gefällt, das seinen Alkohol an feuchter Luft gegen

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 26, 727.

$2^1/_2$ Mol. Wasser austauscht. Bei 100° wird es wasserfrei und dunkelbraun; an der Luft regenerirt es rasch das heller gefärbte, wasserhaltige Salz.

Ber. für $2^1/_2$ Mol. H_2O 31.5 pCt. Gef. 31.0 pCt.

Die Lösung dieses Salzes ist völlig neutral, sein Zuwachs der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ganz normal.

Leitfähigkeit von $C_6H_4NO_2Na$ bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	d
μ_1	67.2	69.7	71.2	73.9	76.2	77.1	9.9
μ_2	67.3	—	—	—	—	77.6	10.3.

Die völlige Abwesenheit der Hydrolyse durch Verseifungsversuche kann deshalb nicht quantitativ nachgewiesen werden, weil sich das Salz in wässriger Lösung langsam zersetzt.

Nitrosophenol-(?)-Kalium, von ter Meer[1]) als grüne Fällung erwähnt, wird auch aus alkoholischer Lösung von derselben Farbe als ein Alkoholat erhalten, das sich an der Luft in das grüne Hydrat mit 1 Mol. Krystallwasser verwandelt und bei 100° unter Entwässerung die braune Farbe des wasserfreien Natriumsalzes annimmt, um an der Luft unter Wasseranziehung wieder grün zu werden.

$C_6H_4O_2NK + H_2O$. Ber. H_2O 11.18, K 21.79.
Gef. » 11.10, 11.26, » 21.63.

Im Exsiccator blieb das grüne Salz fast unverändert; der Wassergehalt betrug nach 20 Stunden noch 10.9 pCt.

Die Lösung des grünen Kaliumsalzes ist gleich der des rothen Natriumsalzes im concentrirten Zustand rothbraun; beide werden beim Verdünnen grünlicher und zeigen von etwa V_{500} an die rein grüngelbe Farbe und dasselbe Absorptionsspectrum wie die Lösungen der Muttersubstanz. In den völlig dissociirten Lösungen sind also gleichartige Ionen enthalten, in den concentrirteren Lösungen der Alkalisalze bestehen aber wahrscheinlich noch Ionen oder Complexe anderer Art, die dem Zustande des festen Natriumsalzes näher verwandt sind.

Als chemischer Hinweis darauf, dass das Chinonoxim nicht direct Salze bildet, kann sein Verhalten gegen Ammoniakgas dienen, durch das es in benzolischer Lösung garnicht, in ätherischer Lösung nur sehr langsam als Ammoniumsalz gefällt wird, dessen blättrig grüne Krystalle denen des Kaliumsalzes gleichen, aber viel unbeständiger sind.

Die Isomerisation des Chinonmonoxims bei der Lösung und Salzbildung geht auch daraus indirect hervor, dass sich Chinondioxim hierbei ganz anders, nämlich als echtes Oxim verhält, das sich nicht umzulagern vermag.

[1]) Diese Berichte 8, 623.

Chinondioxim wurde zur Leitfähigkeitsbestimmung durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt; dann wurde der sehr schwer lösliche Rückstand wiederholt mit Wasser in Platingefässen ausgekocht, auf 25° abgekühlt und filtrirt. Diese so erhaltenen Serien von Lösungen wurden durch Einblasen von reiner Luft von Kohlensäure befreit, dann auf ihre Leitfähigkeit untersucht und erst dann der Gehalt durch Zusatz einiger Tropfen Natron und colorimetrischen Vergleich mit einer Lösung des Natriumsalzes von bekannter Concentration geschätzt. So wurden bei V_{800} und 25° für drei auf einander folgende Auskochungen gefunden:

μ [1]) 0.49 [2]) 0.22 [3]) 0.27

Diese Leitfähigkeit, im Mittel $\mu_{800} = 0.25$, ist verschwindend klein, entsprechend der eines echten Oxims. Die sehr geringe Stärke desselben zeigt sich ferner in der starken Hydrolyse seines Natriumsalzes.

Chinondioximnatrium wurde in Lösung durch Schütteln des Dioxims in der berechneten Menge Natron bis zur völligen Auflösung der festen Substanz erhalten. Die sehr stark alkalisch reagirende, gelbliche Flüssigkeit ergab einen sehr grossen Leitfähigkeitszuwachs, entsprechend sehr grosser Hydrolyse.

Leitfähigkeit von $HO.N:C_6H_4:N.ONa$ bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	Δ
μ	64.5	68.1	72.1	76.3	78.7	82.1	17.6.

Die Lösungen zersetzen sich beim Stehen in eigenthümlicher Weise unter Abscheidung eines rothen Niederschlags und unter Zunahme der Leitfähigkeit, die z. B. bei v_{64} von 68.1 nach 24 Stunden auf 72.3 gewachsen war. Dieser Zuwachs rührt von Bildung freien Alkalis her, denn die neue Substanz entsteht nach der Gleichung:

$$HO.N:C_6H_4:N.ONa = HONa + C_6H_4N_2O$$

und kann daher bezeichnet werden als

Chinondioxim-Anhydrid, $C_6H_4N_2O = \left(C_6H_4\begin{matrix}N\\N\end{matrix}O\right)_n$.

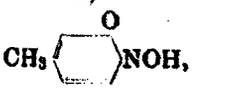
Chinondioximanhydrid bildet eine hellrothe, amorphe, in allen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche und gegen alle Reagentien sehr beständige Substanz, deren Molekulargewicht somit auch nicht bestimmt werden konnte. Bis zu 300° bleibt es unverändert, bei höherer Temperatur verpufft es heftig.

$C_6H_4N_2O$. Ber. C 60.00, H 3.33, N 23.33.
Gef. » 59.93, » 3.86, » 23.56.

Da Chinonmonoxim formell zwischen Chinon und Chinondioxim steht, wurde auch durch Leitfähigkeit frisch bereiteter Chinonlösungen constatirt, dass Chinon kein Elektrolyt ist; es ergab sich bei $v = 32$ $\mu = 0.05, 0.03, 0.03$. Die beim Stehen braun werdende Lösung bildet

jedoch Säuren von erheblicher Stärke; denn nach 2 Stunden wurde schon gefunden: $\mu = 6.2$.

Als Repräsentant eines Chinonmonoxims der Orthoreihe wurde das Orthotoluchinonmonoxim,



untersucht; es verhielt sich völlig wie das gewöhnliche Parachinonmonoxim.

Die nach Bertoni[1]) dargestellte Substanz krystallisirte, in der beim Chinonmonoxim beschriebenen Weise gereinigt, aus Aether in fast farblosen, aus Wasser in schwach grünlich-gelben Nadeln, die sich jedoch, wenn völlig rein, nicht nach der bisherigen Angabe zwischen 145—150°, sondern erst zwischen 155—158° zersetzen. Die grüngelbe, wässrige, deutlich saure Lösung ergab:

Leitfähigkeit bei 25°.

v	128	256	512	1024
μ	2.5	3.2	4.5	6.6
K	0.000039	0.000033	0.000032	0.000034

K im Mittel = 0.000035.

Das »o-Nitrosokresol« ist also etwa so stark, wie p-Nitrosophenol. Auch die Salze beider Reihen sind sehr ähnlich; doch ist in der Orthoreihe nicht nur das Kaliumsalz grün, sondern auch das Natriumsalz wird im ersten Augenblick grün gefällt, verwandelt sich aber bald in das dem Nitrosophenolnatrium ähnliche rothe Salz. Alle Alkalisalze sind in concentrirter Lösung roth, in verdünnter grüngelb; sie reagiren neutral und sind nicht merklich hydrolysirt.

Leitfähigkeit von Nitrosokresolnatrium bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	Δ
μ	65.9	68.5	70.6	72.3	74.9	76.6	10.7.

Sogen. Nitrosoorcin.

Dieser schon von Henrich[2]) untersuchte Körper lässt sich bekanntlich in zwei Modificationen erhalten. Durch sehr vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure haben wir die labile Modification in sehr reinem Zustand erhalten können. Sie bildet prachtvoll rothe, prismatische Krystalle und wandelt sich in diesem Zustande nicht langsam gegen 110°, sondern scharf und ganz unabhängig von der Art des Erhitzens bei 128° in die gelbe Modification um. Die schon von Henrich festgestellte Identität der wässrigen Lösungen und des chemischen Verhaltens beider Modificationen wurde in allen Punkten bestätigt. Als starke Säure zersetzt es sogar

[1]) Gazz. chim. 12, 103.

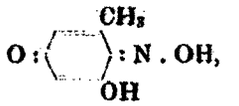
[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 24, 187.

Acetate und lässt sich mit Lakmus titriren. Bei der Leitfähigkeit wurden höhere Werthe als von Henrich gefunden,

v	128	256	512	1024
μ	76.3	102.6	134.7	170.4
K	0.047	0.041	0.046	0.044

während Henrich eine Constante von nur 0.032 fand.

Dieser sehr stark saure Charakter des sogen. Nitrosoorcins ist auffallend; denn es ist kaum wahrscheinlich, dass diese Substanz wenn sie sich von den Nitrosophenolen nur durch den Mehrgehalt eines Hydroxyls unterschiede, mehr als 1000-mal stärker wäre als diese. Ob angesichts der Thatsache, dass Verbindungen vom Typus der Oxychinone (z. B. die Anilsäuren) starke Säuren sind, das sogen. Nitrosoorcin umgekehrt, wie die vorher untersuchten Körper, sich als Oxy-Chinonoxim,



ionisirt, bleibe dahingestellt.

463. A. Hantzsch und M. Kalb: Ueber Pseudoammoniumbasen.

(Eingeg. am 6. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unter Pseudobasen sollen Isomere echter Basen verstanden werden, welche sich von letzteren durch Abwesenheit der eigentlichen Basenreactionen, namentlich also durch elektrische Indifferenz unterscheiden, und die sich somit zu echten Basen und ihren Salzen ähnlich verhalten, wie die sogen. Pseudosäuren zu echten Säuren und ihren Salzen. Beide, Pseudobasen und Pseudosäuren, bilden also nicht direct, sondern nur indirect, d. i. unter Atomverschiebung, Salze von verschiedener Constitution. Pseudoammoniumbasen im Speciellen sind natürlich Isomere echter Ammoniumbasen.

Die Ammoniumhydrate lassen sich nach dem Grade ihrer Beständigkeit und nach der Art ihres Zerfalls in drei Klassen theilen.

1. Stabile Ammoniumhydrate, auch im undissociirten, festen Zustand beständig, also nicht freiwillig zerfallend; in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydrats: Tetralkylammoniumhydrate.

2. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Uebergang in Anhydride vom Ammoniaktypus. Ammmoniumhydrate

mit (ein bis vier) Ammoniumwasserstoffatomen. Tri-, Di-, Mono-Alkylammoniumhydrate, einschliesslich des Ammoniumhydrates selbst. Bekanntlich schwache Basen; aber weniger deshalb schwach, weil sie geringe Ionisationstendenz haben (also im undissociirten Zustande existiren), sondern vielmehr deshalb, weil sie sich, selbst in wässriger Lösung, anhydrisiren, sodass sie auch in wässriger Lösung nur untergeordnet als undissociirte Hydrate, z. B. als $H_4N.OH$ oder $(CH_3)_3HN.OH$, sondern ganz vorwiegend als Anhydride (H_3N, $(CH_3)_3N$ u. s. w.) existiren. Dies ist in der Zeitschrift für physikalische Chemie in einer Arbeit über die Natur der wässrigen Ammoniak- und Amin-Lösungen ausgeführt worden[1]).

3. **Labile Ammoniumhydrate mit der Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten.** Nur in völlig dissociirtem Zustande als labile Phase aus den echten Ammoniumsalzen primär entstehend, aber selbst in wässriger Lösung mehr oder minder rasch in die in fester Form stabilen isomeren Pseudobasen übergehend. Mit dieser Gruppe beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. Hierher gehören die meisten Ammoniumhydrate mit ringförmiger, oder auch doppelter, namentlich chinoïder Bindung zwischen Ammoniumstickstoff und Kohlenstoff. Pseudoammoniumhydrate sind also die meisten (wenn nicht alle) festen Basen, die aus den Jodalkylaten pyridinähnlicher Basen, namentlich der Chinolin- und Acridin-Reihe, aber auch die, welche aus vielen Farbstoffsalzen von chinoïder Natur entstehen. Diese Umwandlung der echten, primär gebildeten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate (die unten bewiesen werden wird) lässt sich allgemein etwa folgendermaassen darstellen:

$$\overset{IV\ V}{R{:}N}.OH \rightarrow HO.\overset{IV\ III}{R{:}N},$$

und erfolgt also dadurch, dass sich das ursprünglich am Ammoniumstickstoff befindliche, abdissociirte basische Hydroxyl an einem Kohlenstoffatom des mehrwerthigen Radicals festsetzt. Man kann sagen, dass sich hierbei ein zusammengesetztes organisches Alkali in ein indifferentes organisches Hydrat verwandelt; oder mit anderen Worten: die Pseudoammoniumbasen sind (meistens) Carbinole. Die obige Umwandlung lässt sich also genauer so darstellen:

$$\left(C{=}\overset{V}{N}\cdot + OH'\right) \rightarrow HO{-}C{-}\overset{III}{N}.$$

Dass die meisten Basen der Triphenylmethanfarbstoffe bereits seit geraumer Zeit als Carbinole gelten, ist allerdings bekannt; aber trotzdem ist dies, jedenfalls wegen des Mangels eines exacten Beweises, nicht verallgemeinert worden. Denn zahlreiche, andere, feste Farbstoffbasen von den oben charakterisirten Typen sind einfach als

[1]) Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr phys. Chem. 30, 258.

Ammoniumhydrate formulirt worden, und die festen Basen aus den Jodalkylaten der Acridinreihe werden auch jetzt noch dahin gerechnet, wie denn z. B. die Base aus dem Jodmethylat des Phenylacridins in der Literatur und auch in Lehrbüchern als Methyl-Phenylacridiniumhydrat fortgeführt wird, während sie thatsächlich die Pseudobase Methyl-Phenylacridol ist. Ueberhaupt gehört die ganze Gruppe der sogen. ätherlöslichen Ammoniumbasen, also der angeblichen Ammoniumhydrate mit abnormen Eigenschaften (neutraler Reaction, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln), vielmehr den Pseudoammoniumbasen zu, die nur deshalb scheinbar starke Basen sind, weil sie scheinbar direct, thatsächlich aber unter Constitutionsveränderung, wieder mit Säuren in echte Ammoniumsalze übergehen, etwa nach dem Schema:

$$HO.R:N + HCl = \left[HO.R:N<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right] = H_2O + R\vdots N.Cl.$$

Der directe Beweis für diese Entwickelungen liegt in Folgendem:

In einigen, wenn auch seltenen Fällen, lässt sich die Existenz der echten Ammoniumbase, welche der festen Pseudobase isomer ist, mit aller Schärfe als primäre, direct aus den Ammoniumsalzen gebildete Form nachweisen; allerdings nur in wässriger Lösung, aber in derselben quantitativ und von allen wesentlichen Eigenschaften des Kalihydrats. Dieses äusserst starke, zusammengesetzte Alkalihydrat isomerisirt sich als labile Form mehr oder minder schnell zu der stabilen, indifferenten Pseudobase.

Diese Isomerisation eines »zusammengesetzten Alkalihydrats« in eine echte organische Verbindung« lässt sich also, ganz wie die Bildung von Pseudosäuren aus den Salzen echter Säuren, durch das Vorhandensein sogen. »zeitlicher oder abnormer Neutralisationsphänomene« [1]) — und zwar bisweilen mit quantitativer Schärfe — nachweisen. Aus echten (ringförmigen oder chinoïden) Ammoniumchloriden wird also durch Natron oder Silberoxyd, natürlich auch aus den Ammoniumsulfaten und Baryt, primär eine Lösung einer äusserst starken Base vom Dissociationsgrade des Kalis erzeugt:

$$R\vdots N.Cl + NaOH(AgOH) = R\vdots N.OH + NaCl(AgCl)$$
$$(R\vdots N)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2R\vdots N.OH + BaSO_4.$$

Die Ionen dieser echten Ammoniumbase treten aber allmählich zu der undissociirten Pseudobase zusammen und verschwinden schliesslich vollkommen, da die anfangs sehr stark alkalische Lösung unter Ausscheidung der kaum löslichen Pseudobase neutral wird:

Ionisirte echte Ammoniumbase Pseudoammoniumbase

$$R\vdots N^{\cdot} + OH' \longrightarrow HO.R:N.$$

[1]) Diese Berichte 32, 578.

So stellt sich der stationäre Endzustand in dem oben formulirten System nicht augenblicklich, sondern erst nach einer gewissen Zeit langsam her (zeitliche oder langsame Neutralisation). Quantitativ verfolgen lassen sich diese Phänomene natürlich auch hier durch Leitfähigkeitsbestimmungen. So z. B. hat das aus (Ammoniumsulfat + Baryt) hergestellte System (Baryumsulfat + Ammoniumbase) anfangs die Leitfähigkeit des Kalis von gleicher Concentration. In dem Maasse, als die Umlagerung fortschreitet, sinkt auch die Leitfähigkeit, und schliesslich bis auf Null, wenn der Process vollendet ist. Untersucht man, was praktisch bequemer ist, das System (Ammoniumchlorid + Natron), so ist die Leitfähigkeit anfangs die Summe der Leitfähigkeit der beiden Componenten, um schliesslich auf die des Kochsalzes zu sinken und dann constant zu bleiben.

Diese langsamen Neutralisationsphänomene lassen sich freilich, wie schon erwähnt, nur bei einigen Substanzen in vollem Umfange nachweisen. Die meisten Umwandlungen echter Ammoniumbasen in Pseudoammoniumbasen vollziehen sich aber so rasch, dass man dieselbe elektrisch gerade noch in ihren letzten Stadien, manchmal sogar garnicht mehr nachweisen kann; Neutralität und constante Leitfähigkeit werden alsdann äusserst rasch, manchmal sogar geradezu blitzartig schnell erreicht. Aber auch in diesen Fällen lässt sich alsdann (wie bei Pseudosäuren) die constitutive Verschiedenheit zwischen den echten Ammoniumsalzen und den Pseudoammoniumhydraten durch die »abnormen Neutralisationsphänomene« nachweisen, oder mit anderen Worten, durch das Vorhandensein eines (ohne Annahme constitutiver Verschiedenheit nicht erklärlichen) Widerspruchs zwischen dem elektrochemischen Verhalten der Salze und der Base. So ist der aus ($R \vdots N . Cl + NaOH$) erzeugte stabile Endzustand ($HO . R \vdots N + NaCl$) insofern abnorm, als aus einem neutralen, nicht hydrolysirten Chlorid ein nicht alkalisches, indifferentes Hydrat erzeugt worden ist, während doch in allen normalen Fällen, also bei Ausschluss von Atomverschiebungen, aus neutralen Ammoniumchloriden stets alkalisch reagirende Hydrate von erheblichem Leitvermögen erhalten werden. Man kann also einfach so schliessen: wird aus einem neutral reagirenden Ammoniumchlorid ein ebenfalls neutral reagirendes (nicht leitendes) Hydrat erhalten, so ist letzteres nicht ein echtes Ammoniumhydrat, sondern ein Pseudoammoniumhydrat. Oder umgekehrt: wenn eine solche neutral reagirende Base nicht der Erwartung gemäss, wie z. B. die Anilinbasen, ein sauer reagirendes, hydrolytisch gespaltenes Chlorid, sondern ein Neutralsalz erzeugt, so sind die ursprüngliche Base und das gebildete Salz constitutiv verschieden; erstere ist also eine Pseudoammoniumbase. Die Bezeichnung dieser Vorgänge als »abnorme« Neutralisationsphänomene rechtfertigt sich am deutlichsten dadurch, dass man die

Bildung von Pseudobasen (wie die von Pseudosäuren) einfach durch Titration nachweisen kann; versetzt man z. B. ein Neutralsalz, dessen echte Ammoniumbase sich äusserst rasch in die Pseudoammoniumbase isomerisirt, mit Natron, so bleibt die ursprünglich neutrale, wässrige Lösung trotz Zufügen des Alkalis so lange neutral, bis alles Ammoniumsalz zersetzt, d. i. in Alkalichlorid und indifferente Pseudobase verwandelt ist. Es wird also das Alkali, die stärkste Base, nicht durch eine saure Flüssigkeit, sondern (wenigstens scheinbar) durch ein Neutralsalz neutralisirt. Oder umgekehrt: wenn die stärksten Säuren nicht durch basische, sondern durch indifferente Stoffe unter Bildung von Neutralsalzen neutralisirt werden, so sind die betreffenden indifferenten Stoffe keine echten Basen, sondern Pseudobasen.

Diese abnormen Neutralisationserscheinungen lassen sich — unter Nichtberücksichtigung der häufig kaum oder garnicht mehr nachzuweisenden, echten Ammoniumbase — folgendermaassen darstellen:

$$\underset{\text{neutral}}{R\vdots N.Cl} + \underset{\text{alkalisch}}{NaOH} = \underset{\text{neutral}}{NaCl} + \underset{\text{neutral}}{HO.R\vdots N}$$

und umgekehrt:

$$\underset{\text{neutral}}{HO.R\vdots N} + \underset{\text{sauer}}{HCl} = \underset{\text{neutral}}{H_2O} + R\vdots N.Cl,$$

wobei im letzteren Falle aus der Pseudobase wohl nicht direct das Chlorid der echten Ammoniumbase, sondern zuerst ein Additionsproduct $HO.R\vdots N<\overset{H}{Cl}$ entstehen dürfte, das erst unter Abspaltung von Wasser das quaternäre Chlorid $R\vdots N.Cl$ liefert.

Auch gewisse rein chemische Reactionen können zur Diagnose von Pseudobasen dienen. Dieselben beruhen, wie die entsprechenden Reactionen von Pseudosäuren, auf ihrer Indifferenz, sind also allerdings mehr negativer Art. Wie z. B. manche Pseudosäuren (z. B. echtes Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$, echte primäre Nitrosamine, $R.NH.NO$) nur mit wässrigem, nicht aber mit trocknem Ammoniak Ammoniumsalze der echten Säuren (z. B. $C_6H_5.CH:NO.ONH_4$, $R.N:N.ONH_4$) bilden, so erzeugen auch gewisse Pseudoammoniumbasen mit trocknen Säureanhydriden (z. B. CO_2, HCN) keine Salze; in beiden Fällen aus demselben Grunde: weil die Salzbildung der Pseudoverbindung nicht direct, sondern nur indirect erfolgt, und zur Umlagerung in die salzbildende Form vielfach bei Pseudosäuren Hydroxylionen, bei Pseudobasen Wasserstoffionen erforderlich sind.

Dem Verhalten der Hydrate entspricht das Verhalten der Cyanide. Aus solchen Ammoniumsalzen, welche durch Alkalien in Pseudoammoniumbasen übergehen, bilden sich durch Alkalicyanide häufig zuerst die ionisirten, echten Ammoniumcyanide $R\vdots N.CN$, die dem $K.CN$ ganz analog sind; aber wie sich das echte Ammoniumhydrat zum

nicht dissociirten Pseudoammoniumhydrat isomerisirt, so geht auch das echte Ammoniumcyanid allmählich in das nicht dissociirte Pseudoammoniumcyanid über, welches sich durch seine Säurestabilität, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in indifferenten Flüssigkeiten, ebenso als echte organische Verbindung von dem ihm isomeren ionisirten Salze unterscheidet, wie die Pseudobase von der echten Base. Die beiden Atomverschiebungen: Umlagerung eines organischen Alkalis und eines organischen Salzes (Cyanids) in indifferente organische Verbindungen, Pseudobase und »Pseudosalz«:

organ. Base		Pseudobase	organ. Salz		Pseudosalz
$R\vdots N.OH$	$\rightarrow$	$HO.R:N$;	$R\vdots N.CN$	$\rightarrow$	$CN.R:N$
dissociirt		undissociirt	dissociirt		undissociirt

sind einander auch darin analog, dass sie autokatalytisch durch Hydroxylionen vor sich gehen, die nicht nur in der Lösung der echten Base vorhanden sind, sondern auch in der ihres Cyanids wie beim Kaliumcyanid durch Hydrolyse erzeugt werden. Damit stimmt es überein, dass sich die echten Ammoniumcyanide viel langsamer in die Pseudoammoniumcyanide verwandeln, als die echten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate; denn die wässrigen Lösungen der Cyanide enthalten natürlich bei ihrer geringen Hydrolyse viel weniger Hydroxylionen, als die der echten Ammoniumhydrate.

Andere »abnorme« Reactionen der labilen, in Pseudobasen übergehenden (ringförmigen oder chinoïden) Ammoniumhydrate sind deshalb mit gewissem Recht als abnorm bezeichnet worden, weil sie bei nicht isomerisirbaren, z. B. quaternären Tetralkylammoniumhydraten ebenso wenig wie bei den Alkalihydraten beobachtet werden, und weil die hierbei entstehenden Producte ganz andere Eigenschaften aufweisen, wie sie als Ammoniumderivate aufweisen sollten. So entstehen aus gewissen echten, ionisirten, labilen Ammoniumhydraten statt der isomeren Pseudobasen vielmehr Anhydride, und bei Anwesenheit von Alkohol Alkoholate. Beiden wird meist jetzt noch die Formel von Ammoniumoxyden und Ammoniumalkoholaten beigelegt:

$$R\vdots N.O.N\vdots R \quad \text{und} \quad R\vdots N.OC_2H_5,$$

obgleich sie sich in wässriger Lösung bilden und durch Wasser nicht verändert werden, wie dies der Fall sein sollte, wenn sie den Alkalioxyden und Alkalialkoholaten entsprächen.

Aus den vorstehenden Entwickelungen folgt mit Sicherheit, dass diese den Pseudobasen in jeder Hinsicht ähnlichen Verbindungen auch die Constitution von Pseudo-, also Carbinol-Derivaten besitzen; sie sind also ätherartige Verbindungen von der Formel

$$N:R.O.R:N \quad \text{und} \quad N:R.OC_2H_5.$$

Die Richtigkeit dieser Auffassung lässt sich auch chemisch stützen, indem z. B. einige dieser angeblichen Ammoniumoxyde mit trocknem

Chlorwasserstoff nicht glatt die ursprünglichen Ammoniumchloride regeneriren, was sie gemäss dieser Auffassung doch thun sollten, und dass die angeblichen Ammoniumalkoholate durch Wasser garnicht angegriffen, sondern unverändert ausgefällt werden, während sie doch weitgehend hydrolysirt werden sollen. Diese Indifferenz ist nur mit ihrer Auffassung als Carbinolderivate vereinbar.

Endlich werde noch die auffallende Reactionsfähigkeit der hier besprochenen Verbindungen hervorgehoben. So bilden sich aus vielen Pseudobasen, die doch Carbinole und sogar bisweilen tertiäre Alkohole sind, mit einer überraschenden Leichtigkeit durch Berührung mit Aethylalkohol quantitativ die betreffenden Alkoholate; noch grösser ist aber die Reactionsfähigkeit der ionisirten echten Basen, während sie sich in die Pseudobasen umwandeln. So entstehen die erwähnten Pseudoammoniumcyanide, CN.R:N, meist überhaupt nicht aus den Pseudobasen, HO.R:N, durch HCN, sondern nur aus den echten Basen, sodass gerade die in Umwandlung begriffene labile Form ganz besonders reactionsfähig ist, wie auch für die freien Isonitrokörper, R.CH:NOOH, im Gegensatz zu den echten Nitrokörpern, $R.CH_2.NO_2$, in der folgenden Arbeit von Hantzsch und Kissel gezeigt werden wird.

Die Tendenz zur Isomerisation ringförmiger Ammoniumhydrate in Pseudobasen verhält sich im Allgemeinen umgekehrt wie die Festigkeit des Ringes, dem der Ammoniumstickstoff eingefügt ist. So sind nach den folgenden Versuchen die Alkylpyridiniumhydrate am stabilsten und erzeugen überhaupt keine glatten, sondern tief eingreifend veränderte Umwandlungsproducte. Alkylchinoliniumhydrate und Isochinoliniumhydrate gehen langsam in Verbindungen vom Pseudotypus über; Alkylacridiniumhydrate isomerisiren sich in der Regel so rasch, dass nur besonders schwerfällige Moleküle, wie z. B. die Basen aus Phenylacridin, vorübergehend in Form der echten Ammoniumhydrate bestehen. Doch erwies sich gerade die letzterwähnte Reihe am geeignetsten, um die Isomerisation des Ammoniumhydrats zum Carbinol quantitativ nachzuweisen.

Experimentelles.

Da alle echten Ammoniumhydrate die Stärke des Kalis besitzen, so machte sich auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen der »Kohlensäurefehler« mehr oder minder geltend, dem zu Folge wegen der Absorption von Kohlensäure aus der Luft, ja schon wegen des Kohlensäuregehalts des Wassers die Bildung von Carbonat und damit ein Rückgang der Leitfähigkeit namentlich bei stärkeren Verdünnungen kaum vermeidlich ist. Zur thunlichsten Ausschliessung dieser Fehler-

quelle empfiehlt es sich häufig, alles Operiren mit den Lösungen der freien Basen dadurch auf ein Minimum zu reduciren, dass man entweder die Lösungen ihrer Sulfate in kohlensäurefreiem Leitfähigkeitswasser durch die genau berechnete Menge Baryt oder die ihrer Haloïdsalze durch Silberoxyd im Leitfähigkeitsgefässe direct zersetzt und die so erhaltenen Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf das in ihnen suspendirte Baryumsulfat bezw. Silberhaloïd unfiltrirt möglichst rasch misst.

Die »Barytmethode« verdient an sich deshalb den Vorzug vor der »Silbermethode«, weil letztere stets einen geringen Ueberschuss von Silberoxyd erfordert, wodurch leichter Verunreinigungen möglich sind und auch leicht etwas Base fixirt wird (wovon wir uns durch Behandeln von Tetramethylammoniumjodid mit überschüssigem Silberoxyd überzeugten).

Für exacte Messungen wäre natürlich die Leitfähigkeit des Baryumsulfats bezw. Silberoxyds in Abzug zu bringen; doch war dies bei mittleren Verdünnungen wenigstens für unsere Zwecke meist nicht nöthig. Mit Rücksicht auf die später folgenden, grundlegenden Versuche mit der Base aus Phenylacridin führen wir jedoch unsere Versuche über die Leitfähigkeit von Baryumsulfat bezw. (Barythydrat + Schwefelsäure) an.

1. Reinstes Baryumsulfat mit Leitfähigkeitswasser anhaltend turbinirt, ergab bei 25° die specifische Leitfähigkeit $s = 7.9 \times 10^{-6}$.

2. Reinstes Barytwasser mit reinster Schwefelsäure und einer Spur Phenolphtaleïn neutralisirt, ergab analog $s = 10.0 \times 10^{-6}$.

3. Schwefelsäure durch Baryt in umgekehrter Weise neutralisirt, ergab $s = 8.6 \times 10^{-6}$. Also im Mittel: s für $BaSO_4 = 9 \times 10^{-6}$.

Hieraus berechnet sich in bekannter Weise die folgende Correctionstabelle, nach welcher von der in einem System (Sulfat + Baryt) beobachteten Leitfähigkeit in Abzug zu bringen sind für

v	32	64	128	256	512	[1024]
μ	0.3	0.5	1.1	2.2	4.4	[8.8]

Die Versuche in der Pyridinreihe zeigten nur, dass das Pyridinmethyliumhydrat, $C_5H_5 : N\langle^{CH_3}_{OH}$, eine äusserst starke, aber auch relativ sehr beständige Base ist, die sich selbst durch überschüssiges Kali nicht zu einer Pseudobase isomerisirt; diese Abneigung gegen eine Verschiebung des Hydroxyls vom Stickstoff an den Kohlenstoff wird jedenfalls durch das festere Gefüge des Pyridinringes gegenüber dem Chinolin- und Acridin-Ring erklärt, ganz ähnlich dem bekannten Unterschiede des Benzolringes vom Naphtalinring.

Aus Methylpyridiniumjodid und Silberoxyd wird eine klare, selbst beim Kochen nicht veränderliche alkalische Flüssigkeit erhalten, die

zu Folge der Leitfähigkeitsbestimmungen den Dissociationsgrad des Kalis besitzt und ihre Leitfähigkeit auch nach beliebig langer Zeit (abgesehen vom »Kohlensäurefehler«) nicht vermindert.

Leitfähigkeit von Methylpyridiniumhydrat bei 25°.

v	32	64	128	256.
μ	213	214.5	216	219.

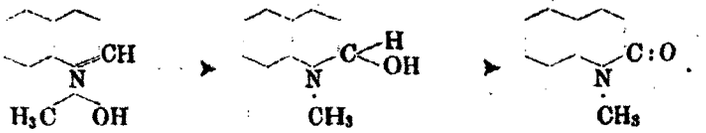
Die Base ist also schon bei mässiger Verdünnung der Grenze der vollständigen Dissociation sehr nahe.

Die betreffende Flüssigkeit war durch Abfiltriren vom Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd gewonnen, hatte also jedenfalls etwas Kohlensäure angezogen. Vermied man diesen Fehler möglichst, indem das Methylpyridiniumjodid in wässriger Lösung erst durch die berechnete Menge Silbersulfat in das Sulfat verwandelt, und dieses dann durch die berechnete Menge Baryt zersetzt wurde, so ergab die (nachweislich von Silber, Jod, Baryum und Schwefelsäure freie) Flüssigkeit, in der das Baryumsulfat suspendirt gelassen wurde, folgende, etwas höhere Werthe:

v	32	256.
μ	217.4	224.

Wenn man die Lösung des Methylpyridiniumhydrats im Exsiccator eindunstet, so zersetzt sie sich, ähnlich wie nach A. W. Hofmann beim Kochen des Jodids mit überschüssigem Kali, unter Bildung rother Schmieren, denen ein gut charakterisirtes Product nicht entzogen werden konnte.

In der Chinolinreihe (und Isochinolinreihe) ist dagegen die Atomverschiebung wahrzunehmen und die Natur der so entstehenden, ätherlöslichen, neutralen Stoffe bereits von Decker gegenüber Claus wenigstens theilweise richtig gedeutet worden. So nimmt Decker auf Grund seiner Entdeckung von der Oxydirbarkeit der Chinolinmethyliumbasen zu Methylchinolonen ganz richtig an, dass sich die echte Ammonbase zuerst in ein Carbinol (also eine Pseudoammoniumbase) umlagert, welche sich als secundärer Alkohol leicht zum Keton, dem Methylchinolon, oxydirt:



Freilich sind andere Annahmen Decker's, namentlich betr. der entsprechenden Verbindungen in der Acridinreihe und der Natur des Alkoholats, nicht haltbar, worauf später eingegangen werden wird.

Methylchinoliniumhydrat, $C_9H_7:N\langle\begin{smallmatrix}CH_3\\OH\end{smallmatrix}$, lässt sich als echte, quaternäre, weitgehend dissociirte Ammoniumbase in wässriger

Lösung nachweisen. Dieselbe ist aber schon viel unbeständiger, als Pyridinmethyliumhydrat. Digerirt man z. B. das Chinolin-Jodmethylat mit überschüssigem Silberoxyd, so wird der Titer des Filtrats stets niedriger gefunden, als berechnet — theils wegen Bildung von unlöslichem Chinolinmethyloxyd, theils vielleicht auch wegen Oxydation zu Methylchinolon. Auch bleibt das Filtrat nur bei 0° klar; bei gewöhnlicher Temperatur trübt es sich um so rascher, je concentrirter es ist. Wird dagegen das Jodmethylat nur mit so viel Silberoxyd geschüttelt, bis das Jod gerade aus der wässrigen Lösung entfernt ist, so war der Titer der Lösung gleich dem berechneten und die Leitfähigkeit sehr bedeutend:

$$\mu_{32} = 207.5.$$

Ein noch etwas höherer Werth wurde auch hier (durch thunlichste Beseitigung des Kohlensäurefehlers) in einer Lösung gefunden, die in der oben beschriebenen Weise aus dem Sulfat und der berechneten Menge Baryt erhalten und sammt dem Baryumsulfat gemessen wurde, nämlich:

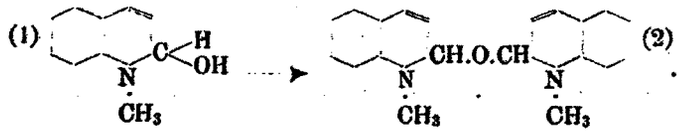
$$\mu_{32} = 209.$$

Dass die zunehmende Trübung derartiger Lösungen durch die Abscheidung des von La Coste bereits dargestellten Oxyds, $[C_9H_6(CH_3)]_2O$, bedingt ist und von einem entsprechenden Rückgang der Leitfähigkeit begleitet wird, geht aus folgenden Versuchen hervor:

$$\left(C_9H_7N{<}\overset{CH_3}{J} + NaOH = C_9H_7N{<}\overset{CH_3}{OH} + NaJ\right)$$ bei 25° und v_{16}:

Zeit in Minuten	0	10	30	60	120	180.
Leitfähigkeit	299.4	299.1	293	290	283.5	281.8.

Nach 19 Stunden war die Leitfähigkeit auf 242.0 gesunken, und die ursprünglich $^1/_{16}$-normale Lösung nur noch etwa $^1/_{24}$-normal. Dabei hatte sich eine röthlich-weisse Abscheidung in beträchtlicher Menge gebildet. Wie man sieht, wird die Ammoniumbase, obgleich nicht sehr rasch, autokatalytisch zerstört. Jedoch tritt hier, trotz allen Suchens, nicht wie in der Acridinreihe später gezeigt werden wird, die zu erwartende einfache Pseudobase, also das dem ionisirten Chinolinmethyliumhydrat isomere Methylchinolol (1) auf, sondern stets dessen Anhydrid (2), also das Methylchinolinoxyd:



Warum sich statt des ersteren, directen Umlagerungsproductes stets das zweite, das Oxyd, bildet, ist nicht anzugeben. Thatsache ist, dass der Körper wirklich, gemäss La Coste, Chinolinmethyloxyd ist. Da dieses Product aber nach Décker nur unreines Methyl-

chinolon sein sollte, wurde die Analyse wiederholt. Das sehr empfindliche und durch Umkrystallisation kaum zu reinigende Product erhält man sofort rein, wenn man reinstes Chinolinjodmethylat mit reinem Natron in wässriger Lösung verschlossen mehrere Tage stehen lässt. Die ausgeschiedenen, fast rein weissen, mikrokrystallinischen Nädelchen ergaben nach gutem Auswaschen und Trocknen bis zur Gewichtsconstanz:

Methylchinolon, $C_9H_8N(CH_3)O$.	Ber. C 75.5,	H 5.6.
Methylchinolinoxyd, $[C_9H_7N(CH_3)]_2O$.	» » 78.8,	» 6.7.
	Gef. » 78.8, 78.1,	» 6.7, 6.7.

Beim Umlösen aus Aether, Benzol oder Alkohol wird das Oxyd unter Rothfärbung und Verharzung sehr leicht verschmiert. Trotz seiner Empfindlichkeit liess der Körper doch wenigstens erkennen, dass er kein Ammoniumoxyd sein kann: er bildet mit Salzsäuregas in benzolischer Lösung — also bei Ausschluss des dissociirend und umlagernd wirkenden Wassers — nicht wie mit wässriger Salzsäure sofort das ursprüngliche, gut krystallisirende Methylchinoliniumsalz zurück; vielmehr fällt durch Chlorwasserstoffgas aus der benzolischen Lösung zuerst ein kaum krystallinischer, röthlicher Niederschlag aus, der sich durch weiteren Zutritt von Chlorwasserstoff in ein rothes Oel verwandelt. Wurden die zuerst entstandenen, mikrokrystallinischen Fällungen in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, so enthielten sie zu Folge verschiedener Analysen stets einige Procente Chlor mehr, als das ursprüngliche Ammoniumsalz. Wahrscheinlich war der Chlorwasserstoff theilweise additionell von der im Methylchinolinoxyd anzunehmenden Doppelbindung fixirt worden. Mit Wasser gehen die erwähnten Producte in das normale Chlorid über. — Analoge Versuche, aus dem Oxyd und der Pikrinsäure in wasserfreien Lösungsmitteln ein von dem La Coste'schen echten Pikrat vom Schmp. 164° verschiedenes Salz darzustellen, verliefen unentschieden. Zwar wurden primär stets Salze von niedrigerem Schmelzpunkt und abweichender Zusammensetzung erhalten — allein sie waren trotz vielfach variirter Bedingungen gemäss zahlreichen Analysen niemals von einheitlicher Beschaffenheit.

Auch die Einwirkung von Blausäure (die in der Acridinreihe sehr merkwürdig ist) hat hier nur in so fern eine gewisse Bedeutung, als aus dem Methylchinoliniumchlorid und Cyankalium, auch bei Anwesenheit überschüssiger Blausäure, nur gelbe, bald dunkel werdende Oele ausfallen, die nicht zum Erstarren zu bringen waren, während aus dem Methylchinolinoxyd und Blausäure ein fester, etwa bei 86° schmelzender Körper entstand, der allerdings bei seiner Empfindlichkeit nicht näher untersucht wurde. Es genügte, festgestellt zu haben, dass das vermeintliche Ammoniumoxyd sich auch hier anders verhält, als sich ein wirkliches Ammoniumoxyd verhalten sollte.

Die erwähnten Umlagerungen mit den Chinolinchlorbenzylaten statt mit den Jodmethylaten vorzunehmen, bot keinerlei Vortheile, sondern nur Nachtheile dar, da alle Producte noch viel leichter verharzten. Auch die Producte aus Chinaldinmethyliumjodid verhielten sich ähnlich.

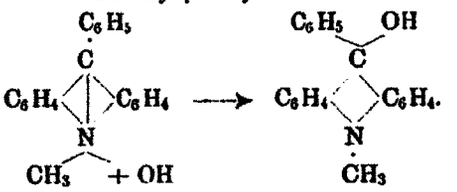
Methylisochinoliniumhydrat, aus dem Jodid durch Behandlung mit der gerade nöthigen Menge Silberoxyd in wässriger Lösung erhalten, verhält sich ähnlich wie Chinolinmethyliumhydrat, zersetzt sich aber unter Abscheidung rother Flocken noch rascher. Die Ammoniumbase ist weitgehend dissociirt; sie ergab, sofort gemessen,

$$\mu_{32} = 206.9,$$

doch war der Titer schon nach 2 Stunden auf ca. $^1/_{70}$-, nach 15 Stunden auf ca. $^1/_{150}$-normal gesunken, während auch hier, wie beim Chinoliniumhydrat, Zersetzungsproducte in der vorher farblosen Flüssigkeit aufgetreten waren. Dieselben erschienen noch viel rascher bei Anwesenheit von Kali, gestatteten aber nicht die Isolirung eines reinen Körpers.

Die Versuche in der Acridinreihe verlaufen weitaus glatter und normaler; namentlich diejenigen mit den Jodalkylaten des Phenylacridins sind so durchsichtig, dass sie bei ihrer entscheidenden Bedeutung als Beweise für die Umlagerung der ionisirten echten Basen in undissociirte Pseudobasen an die Spitze gestellt werden mögen.

Umwandlung von Methyl-Phenylacridiniumhydrat in Methylphenylacridol.



Nach Decker[1]) entsteht aus dem Jodmethylat des Phenylacridins durch Kali eine Verbindung von der Formel $C_{19}H_{13}N, CH_3.OH$, die er trotz ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in indifferenten organischen Flüssigkeiten, Neutralität u. s. w. für die echte quaternäre Ammoniumbase hält. Obgleich er also ganz richtig annimmt, dass in der Chinolinreihe der Sauerstoff vom Stickstoff zum benachbarten α-Kohlenstoff, und bei den entsprechenden Basen der Acridinreihe, deren α-Stellung nicht mehr frei ist, alsdann in die γ-Stellung wandert, soll bei der Base aus Phenylacridinjodmethylat das Hydroxyl nicht

[1]) Journ. für prakt. Chem. 45, 161.

verschoben sein, und zwar nur deshalb, weil sie nicht wie die übrigen Körper zu einem ketonartigen Körper oxydirt werden könne. Die auffallenden, physikalischen und chemischen Eigenschaften sollen durch das hohe Molekulargewicht bedingt sein, wie denn überhaupt nach Decker durch passende Wahl der Substituenten Uebergänge zwischen dem leicht löslichen, äusserst basischen Tetramethylammoniumhydrat und dem unlöslichen, nicht mehr basischen Methyl-phenylacridiniumhydrat möglich sein sollen.

Allein die aus den Methylphenylacridiniumsalzen (Chlorid + Natron, und auch Sulfat + Baryt) freigemachte Substanz ist zunächst eine völlig wasserlösliche Base vom Dissociationsgrade des Kalis, also das echte, völlig ionisirte Methylphenylacridiniumhydrat, woraus wieder hervorgeht, dass alle quaternären Ammoniumbasen, ganz unabhängig von der Natur der am Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffradicale, echte zusammengesetzte Alkalien sind.

Erst allmählich wandelt sie sich, und zwar quantitativ, in die unlösliche, neutrale Decker'sche Base um, die danach eben nicht die Ammoniumbase, sondern die Pseudoammoniumbase ist. Sie entsteht, indem gemäss obiger Formulirung das in der Sphäre des Ammoniums abdissociirte Hydroxyl sich unter Lösung der centralen Bindung am gegenüberstehenden Kohlenstoff festsetzt; die Pseudobase ist also als Methylphenylacridol zu bezeichnen, oder eigentlich, da sie ein Hydroacridinderivat ist, Methylphenyl-Hydroacridol.

Diese Umlagerung lässt sich schon qualitativ wahrnehmen: Versetzt man eine $^1/_{512}$-normale Lösung von Phenylacridin-Jodmethylat (concentrirtere Lösungen lassen sich nicht gut herstellen) mit demselben Volum einer $^1/_{512}$-normaler Natronlauge, so bleibt die Lösung bei 0° lange klar, trübt sich aber bei mittlerer Temperatur rasch und scheidet beim Erhitzen fast augenblicklich die Pseudobase ab; bei Vollendung des Vorgangs ist die vorher stark alkalisch reagirende Flüssigkeit vollständig neutral geworden. Das abgeschiedene Acridol löst sich nunmehr in Wasser garnicht, ist aber ätherlöslich, während gerade umgekehrt die ursprüngliche Flüssigkeit bei 0° und sofortigem Ausschütteln mit Aether an letzteren so gut wie nichts abgiebt.

Ganz genau konnte die Umlagerung durch Leitfähigkeitsbestimmungen, und zwar am besten bei 0° verfolgt werden, da sie alsdann so langsam verläuft, dass, da bei raschem Arbeiten bis zur ersten Messung nur einige Secunden verstrichen, die beobachteten Anfangswerthe der Leitfähigkeit mit den berechneten fast zusammenfielen. Durch Digestion mit Chlorsilber wurde aus dem Jodmethylat das leichter lösliche Chlormethylat erhalten. Alsdann ergab sich durch Zusatz der berechneten Menge Natron:

$$\left(^1/_{128}\text{-}C_{19}H_{13}N{<}\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + {}^1/_{128}\text{-}NaOH\right),$$ also v_{256} bei 0°:

Zeit in Minuten	μ	Zeit in Stunden	μ
ca. 0	178.1	1	76.8
1	160.4	2	74.3
2	150.0	5	72.5
5	133.8	.	.
10	120.9	.	:
30	101.8	18	61.6

Der Endwerth des constant und neutral gewordenen Systems fällt mit den des Kochsalzes fast zusammen; denn man hat für NaCl: μ_{256} bei $0^0 = 61.1$. Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Werthe $(178.1 - 61.6) = 116.5$ kommt also der echten Acridiniumbase zu. Um den Versuch jedoch ganz einwandfrei zu gestalten, d. h. eine von Kochsalz freie, rein wässrige Lösung messen zu können, wurde der Versuch mit der in früher angegebener Weise hergestellten Lösung des Sulfats + der berechneten Menge Baryt wiederholt; das Baryumsulfat blieb in der gemessenen Flüssigkeit suspendirt.

So ergab sich:

$\frac{1}{256}$-norm. $C_{19}H_{13}N, CH_3.OH$ bei 0^0:

Zeit in Minuten	μ	Zeit in Stunden	μ
ca. 0	119.2	1	15.8
1	99.8	2	13.1
5	70.9	5	10.4
10	59.1	:	:
30	40.9	15	1.7
45	25.4	constant.	

Die Leitfähigkeit sinkt also von 119.2 auf 1.7; letzterer sehr geringe Werth ist der des (gelösten) Baryumsulfats bei v_{256}, die Leitfähigkeit der Acridiniumbase beträgt nach diesem Versuche 117.5, nach dem vorigen 116.5, im Mittel also = 117.0. Aus diesen gut stimmenden Zahlen lässt sich ferner ableiten, dass die echte Ammoniumbase ebenso weitgehend wie Kali dissociirt ist, nämlich folgendermaassen:

Die Leitfähigkeit des Methylphenylacridiniumchlorids beträgt bei 0^0 und $v_{128} = 45.6$. Um hieraus μ_∞ bei 0^0 für das Chlorid zu extrapoliren, berechneten wir aus den Messungen von Wood und Davidson für NaCl bei 0^0 die folgende Tabelle der Entfernungen vom Grenzwerthe der Chloride bei 0^0:

d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
7.5	5.8	4.4	3.2	2.3	1.4,

woraus sich also ergiebt für $C_{19}H_{13}N.CH_3Cl$: $\mu_\infty = 50.0$. Durch Subtraction von a' für Chlor bei $0^0 = 38.8$ erhält man die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations a' von Methylphenylacridinium = 11.2.

Setzt man nun für OH bei $0^0 = 116$[1]), so ergiebt sich

μ_∞ $C_{19}H_{13}N, CH_3.OH$ bei $0^0 = 116 + 11.2 = 127.2$.

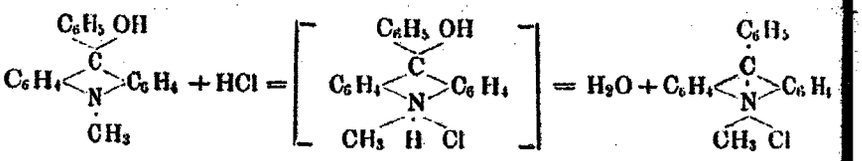
[1]) Vergl. Hantzsch und Davidson, diese Berichte 30, 555.

Der wirklich beobachtete Werth bei der Verdünnung 256 beträgt 117.0, ist also nur rund 10 Einheiten niedriger. Diese geringe Differenz ist theils durch die bei $v=256$ noch nicht zu vernachlässigende Entfernung vom Grenzwerthe, noch mehr aber dadurch bedingt, dass vom Momente des Mischens bis zu dem der ersten Messung doch immer einige Secunden vergehen, während deren natürlich bereits eine gewisse Isomerisation der echten Base zur Pseudobase sich vollzogen hat. Auf alle Fälle ist aber durch die geringe Differenz vom Grenzwerth der vollendeten Dissociation erwiesen, dass auch diese sehr complicirte Base ebenso weitgehend ionisirt ist, wie die Alkalien.

Bei 25° erfolgt die Isomerisation von Methyl-Phenylacridiniumhydrat zu Methyl-Phenylacridol natürlich viel rascher. Das System ($^1/_{512}$-$C_{19}H_{13}N, CH_3J + {}^1/_{512}$-$NaOH) = {}^1/_{1024}$-$(C_{19}H_{13}N, CH_3.OH + NaJ)$ besass bei 25° sofort nach dem Mischen den Anfangswerth $\mu = 258.6$, der rapid zurückging und schon nach 6 Stunden bei $\mu = 119.4$ constant wurde und damit den Werth für Natriumjodid ($\mu_{1024} = 118.2$) annähernd erreicht hatte. Da sich aus nicht näher angeführten Messungen und Rechnungen die Wanderungsgeschwindigkeit von Methylphenylacridinium bei 25° zu 25.8, und daraus für die Base bei 25° $\mu_\infty = 221.8$ ergiebt, so bleibt der beobachtete Anfangswerth der Leitfähigkeit 258.6 — 118.2 (NaJ) = 140.4 bei 25° bereits um mehr als 80 Einheiten hinter dem berechneten zurück — ein Zeichen, wie rasch sich bereits in den ersten Secunden die Isomerisation bei dieser höheren Temperatur vollzieht.

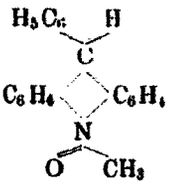
Nebenbei sei noch bemerkt, dass sich aus den Leitfähigkeitswerthen bei den verschiedenen Zeiten nicht, nach den bekannten Gleichungen 1. oder 2. Ordnung, eine Geschwindigkeitsconstante berechnen liess; die Zahlen sanken mit zunehmender Zeit sehr stark.

Das Methylphenylacridol ist bereits (obgleich unter dem Namen der echten Base) so eingehend charakterisirt, dass wir nur noch einige ergänzende Versuche anstellten, die seine Natur als Pseudobase darthun. Die völlige Unlöslichkeit in Wasser und Neutralität der Verbindung geht daraus hervor, dass das Leitfähigkeitwasser nach dem Kochen mit überschüssiger Pseudobase, nach dem Erkalten dieselbe specifische Leitfähigkeit (2.1×10^{-6}) besass, wie vorher; ihre chemische Indifferenz daraus, dass sie sich weder mit Kohlendioxyd noch mit Blausäure verbindet, was doch eine quaternäre Ammoniumbase thun sollte. Durch stärkere Säuren wird sie allerdings, und zwar auch bei Ausschluss von Wasser, anscheinend sofort wieder in die ursprünglichen Methylphenylacridiniumsalze verwandelt; dies erklärt sich, gemäss folgender Gleichungen, dadurch, dass Chlorwasserstoff von der Pseudoammoniumbase, da sie ja ein Amino-Alkohol ist, addirt werden wird; darauf wird sich erst unter Abspaltung von Wasser das echte quaternäre Chlorid bilden:



Auch mit Acetylchlorid und Phosphorchloriden wird stets das Ammoniumchlorid erzeugt, wohl indem sich zuerst durch Reaction mit dem alkoholischen Hydroxyl Salzsäure bildet. Essigsäure und Essigsäureanhydrid bilden analog das wasserlösliche Acetat.

Gegen Oxydations- und Reductions-Mittel ist die Pseudobase völlig beständig; die Unmöglichkeit, sie zu reduciren, schliesst auch für dieselbe die an sich schon sehr unwahrscheinliche Formel



aus, da sie alsdann als ein Aminoxyd leicht in *N*-Methylhydroacridin übergehen müsste.

Isomerisation anderer Acridiniumbasen.

Die Isomerisation der echten Ammoniumbasen in die Pseudoammoniumbasen, die sich in den Systemen (Phenylacridin-Jodmethylat + Natron) wenigstens bei 0° geradezu quantitativ verfolgen lässt, verläuft bei anderen analogen Basen der Acridinreihe, nämlich bei den Systemen (Methylacridin-Jodmethylat + Natron) und (Acridin-Jodmethylat + Natron) weit rascher, sodass selbst bei raschem Arbeiten bei 0° sich die Flüssigkeit beim Zusatz des Natrons augenblicklich trübt und der beobachtete Anfangswerth weit unter dem berechneten liegt, die Isomerisation also nur noch in ihren letzten Phasen elektrisch nachweisbar ist. Gefunden wurden bei 0°:

$^1/_{256}$-norm. Methylacridin-Jodmethylat + $^1/_{256}$-norm. NaOH.

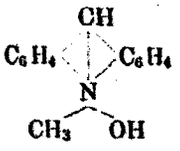
Zeit	nach dem Mischen	1 Min.	5 Min.	20 Min.	45 Min.	2 Stdn.	3 Stdn.
μ_{512}	114.9	92.1	77.5	70.3	68.0	64.5	63.2

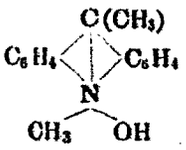
$^1/_{128}$-norm. Acridin-Jodmethylat + $^1/_{128}$-norm. NaOH.

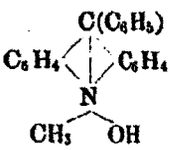
Zeit	nach dem Mischen	$^1/_2$ Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.	20 Min.
μ_{256}	85.0	78.3	69.6	66.2	63.6	62.3

Beide Systeme erreichen also viel rascher, das letztere sogar äusserst schnell, den Werth des Natriumjodids und sind alsdann neutral und unveränderlich. Der nach Abzug des Natriumjodidwerthes ver-

bleibende, den Basen zukommende Anfangswerth (der bei der Phenylacridiniumbase 117 statt 127 ergab) betrug bei der Methylacridinbase noch etwa 52, und bei der Acridiniumbase nur noch etwa 23 Einheiten. Ferner ist die Isomerisation zu den betr. Pseudobasen bei der Phenylbase erst nach 15 Stunden, bei der Methylbase nach etwa 3 Stunden, bei der ursprünglichen Acridiniumbase schon nach einigen Minuten selbst bei 0° vollendet. Von den drei Basen







wird die erste also am raschesten, die letzte am langsamsten in das isomere Carbinol verwandelt.

Bei 25° vollzieht sich die Isomerisation der beiden ersteren Basen so schnell, dass überhaupt keine »langsamen«, sondern nur noch »abnorme« Neutralisationsphänomene zu beobachten sind; die Jodmethylate + Natron geben sofort ein neutral reagirendes System von der Leitfähigkeit des Jodnatriums.

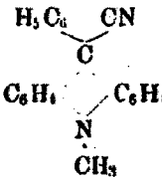
Entsprechend dem erwähnten Unterschiede wird auch Acridinjodmethylat durch Sodalösung sofort in Form der Pseudobase, Phenylacridinjodmethylat aber bei 0° nur äusserst langsam, sondern erst beim Erwärmen gefällt.

Das Verhalten dieser Ammoniumsalze gegen wässriges Ammoniak ist etwas anders, als es nach Decker's Angabe (l. c.) erscheint. Danach sollen durch Ammoniak ebenfalls die freien Hydrate (Pseudobasen) abgeschieden werden. Thatsächlich schmilzt die alkalische Fällung aus Acridinjodmethylat bei 160° und bleibt geschmolzen gelb, die ammoniakalische Fällung schmilzt schon bei 117° und färbt sich unter Zersetzung dunkelroth. Ebenso schmilzt die entsprechende alkalische Fällung aus Phenylacridinjodmethylat bei 140°, die ammoniakalische schon bei 115°. Auch sind diese Ammoniakfällungen in geringem Maasse mit prächtig blaugrüner Fluorescenz in Wasser löslich und geben auch beim Kochen mit Natronlauge geringe Mengen von Ammoniak ab, sind also nicht mit den Alkalifällungen, den Carbinolen, identisch. Die Untersuchung derselben bleibt vorbehalten.

Methyl-Phenylacridiniumhydrat und Blausäure

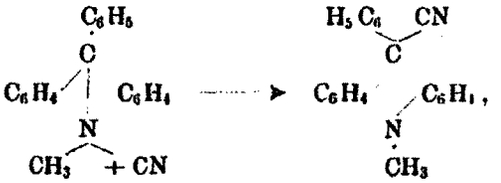
zeigen ähnlich merkwürdige Reactionsverhältnisse, wie die freie Base an sich. Letztere isomerisirt sich langsam zur Pseudobase, dem Carbinol; bei der ersteren Reaction wandelt sich das primär entstehende Ammoniumcyanid langsam in das Pseudocyanid vom Carbinoltypus um.

Eine wässrige Lösung von Phenylacridinjodmethylat bleibt beim Versetzen mit reinem Cyankalium (auch bei Anwesenheit überschüssiger freier Blausäure) anfangs völlig klar, scheidet aber langsam amorphe, graue Flocken ab, die sich allmählich, rascher bei gelindem Erwärmen, in eine weisse, deutlich krystallinische Substanz vom Schmp. 176° verwandeln, die gleich der Pseudobase nicht in Wasser, wohl aber in den meisten organischen Flüssigkeiten löslich ist, aber von Säuren nicht angegriffen wird. Die direct ausgefallene Substanz ist bereits das völlig reine

N-Methyl-Phenylacridincyanid,  .

$C_{21}H_{16}N_2$. Ber. C 85.1, H 5.4.
Gef. » 85.5, » 5.4.

Dass dieses indifferente Cyanid sich durch Isomerisation aus dem ionisirten echten Ammoniumcyanid bildet:



geht aus folgenden Leitfähigkeitsversuchen hervor: eine $^1/_{128}$-norm. Lösung von Phenylacridin-Chlormethylat wurde mit einer $^1/_{128}$-norm. reiner (aus NaOH + HCN) bereiteter Cyannatriumlösung gemischt und gemessen. Bei 0° bleibt das so erhaltene System $^1/_{256}$-(Phenylacridiniumcyanid + NaCl) fast unveränderlich. Erst bei 25° ging die Leitfähigkeit langsam zurück und erreichte nach etwa 16 Stunden den Kochsalzwerth:

$^1/_{256}$-$(C_{19}H_{13}N{<}^{CH_3}_{CN} + NaCl)$ bei 25°.

Zeit	ca. 0	10 Min.	20 Min.	1 Std.	16 Stdn.
Leitfähigkeit	207.6	180.4	169.4	154.5	122.0 const.

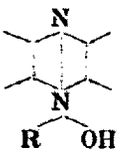
Zieht man vom Anfangswerth den des NaCl bei $v_{256} = 114.3$ ab, so bleiben 93.3 Einheiten; darnach ist also anfangs ein sehr guter Elektrolyt in der Lösung vorhanden. Derselbe kann nur das fast völlig ionisirte echte Methyl-Phenylacridiniumcyanid vom Ammoniumtypus sein. Auch stimmt dieser Werth gut mit dem berechneten: (α'-Phenylmethylacridinium = 21.8 + α'-CN = 73.5) ergiebt $\mu_\infty = 95.3$. Zieht man von diesem Grenzwerth einige Einheiten ab, so gelangt man annähernd zu $\mu_{256} = 94$.

Dieses ionisirte, echte Methyl-Phenylacridiniumcyanid ist also, gleich dem Kaliumcyanid wasserlöslich und als echtes Salz stark ionisirt. Dass das durch Isomerisation erzeugte Pseudocyanid fast unlöslich ist und nicht leitet, geht quantitativ daraus hervor, dass eine Auskochung des letzteren mit Leitfähigkeitswasser die specifische Leitfähigkeit $s = 6 \times 10^{-6}$ ergab, also einen äusserst minimalen Werth.

Gegenüber der leichten und quantitativen Bildung des Pseudocyanids durch Isomerisation des echten Ammoniumcyanids ist es um so auffallender, dass Ersteres unter keinen Umständen aus dem Carbinol (der Pseudobase) und Blausäure erhältlich ist. Die Pseudobase bleibt, gleichviel ob man sie in benzolischer Lösung mit wasserfreier Blausäure, oder in wässrig-alkoholischer Lösung mit Blausäure behandelt, stets unangegriffen. Die wässrige Lösung zeigte nie einen höheren Leitfähigkeitswerth, als den sehr geringen der Blausäure.

Um so auffallender erscheint gegenüber der Indifferenz zu Blausäure die Leichtigkeit, mit der die Pseudobase schon beim Lösen in Alkohol in das Alkoholat übergeht, da hier doch — wenigstens anscheinend — eine einfache Aetherification eines Carbinols, und noch dazu eines tertiären Carbinols, vorliegt. Diese Erscheinung ist vorläufig nicht genügend zu erklären; sie findet aber ein Analogon in den Beobachtungen von Auwers[1]), wonach sich gewisse labile Phenolalkohole ebenfalls überraschend leicht ätherificiren und anhydrisiren. Es muss also wohl eine specifische, grosse Reactionsfähigkeit derartiger »labiler« Hydroxylverbindungen vorliegen, wenn auch die specielle Ursache noch unbekannt ist.

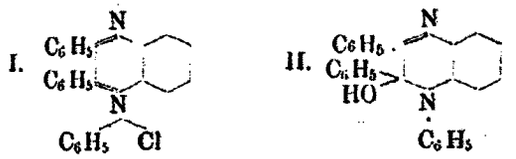
Freie Azoniumbasen vom Typus



dürften im Allgemeinen den freien Ammoniumbasen mit einer lösbaren Bindung entsprechen; wenn sie auch bisweilen in Lösung ionisirt existiren, so dürften doch alle bisher im festen Zustand erhaltenen Basen vielmehr Pseudobasen sein. Nur wird das abdissociirte Ammoniumhydroxyl nicht an den gegenüberstehenden Stickstoff wandern, sondern womöglich ein benachbartes Kohlenstoffatom aufsuchen, wie bei der Umwandlung der Chinoliniumbasen. Darnach ist die aus den Ammoniumsalzen des Condensationsproductes aus o-Amidodiphe-

[1]) Diese Berichte 32, 17.

nylamin und Benzil (I) abgeschiedene Base nicht die wirkliche, echte Ammoniumbase von gleicher Constitution, sondern eine Pseudobase vom Carbinoltypus, wohl von der Formel (II):



Dass das Chlorid ein echtes quaternäres Ammoniumchlorid ist, erweist sich schon durch den Mangel der sauren Reaction, d. i. der Hydrolyse. Freilich wird das Salz bei der leichten Spaltbarkeit des Condensationsproductes in seine Componenten nicht ganz leicht rein und neutral erhalten; am besten durch gelindes Erwärmen des letzteren mit unterschüssiger Salzsäure, wobei es im Filtrate gut auskrystallisirt.

$C_{26}H_{19}N_2Cl$. Ber. Cl 9.0. Gef. Cl 8.8.

Leitfähigkeit bei 25°: $\mu_{512} = 95.6$.

Die Pseudobase bildet sich aus dem Chlorid durch Zusatz von Natron nach Art »abnormer Neutralisationsphänomene« und zwar nicht nur bei 25°, sondern auch bei 0°, augenblicklich. Die echte Ammoniumbase ist in dieser Lösung auch nicht vorübergehend nachzuweisen, ihre Umlagerung erfolgt also äusserst rasch. Sofort nach dem Mischen von 1 Mol.-Gew. Salz mit 1 Mol.-Gew. Natron war die Flüssigkeit neutral. Gefunden wurde:

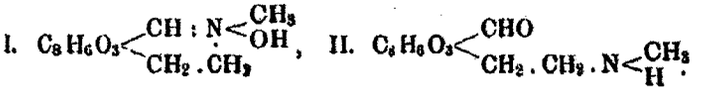
bei 25°: Leitfähigkeit des Gemisches bei $v_{1024} = 117.1$; des NaCl = 118.0.
» 0°: » » » » » = 63.0; » » = 63.7.

Auch die Eigenschaften der ausgeschiedenen Base — völlige Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten u. s. w. — sind die der Pseudobasen, z. B. des Phenylacridols.

Ueber das Verhalten der übrigen Azoniumbasen wird später berichtet werden.

Freies Cotarnin kann auf Grund der Roser'schen Versuche ebenfalls als eine Pseudobase bezeichnet werden. Doch nimmt dieselbe im Vergleich mit den hier untersuchten Verbindungen eine besondere Stellung ein. Die aus den Cotarninsalzen primär zu erwartende echte Ammoniumbase müsste, bei unveränderter Constitution, nicht wie die bisher besprochenen, sich zu Pseudobasen isomerisirenden Basen eine ringförmige, sondern eine wirkliche Aethylen-Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und dem Ammoniumstickstoff enthalten (Formel I). Dass dieselbe sich isomerisirt, ist ebenfalls zweifellos. Roser nimmt bekanntlich an, dass das freie Cotarnin eine unter

Sprengung der Doppelbindung erzeugte, isomere, offene Aldehydbase (Formel II) darstelle:



Die physikochemischen Untersuchungen über den Zustand wässriger Cotarninlösungen haben ein eigenartiges, nicht ganz durchsichtiges Resultat ergeben.

Cotarnin ist zwar keine Ammoniumbase vom Dissociationsgrade der Alkalien, wohl aber eine so starke Base, dass sie darin alle echten Aminbasen und auch das Diazoniumhydrat übertrifft. Jedoch lässt sie sich mit Phenolphtaleïn nicht wie mit Methylorange titriren; obgleich beide Indicatoren vollkommen scharf umschlagen, so wird der Titer durch Methylorange doch stets erheblich höher gefunden, als durch Phenolphtaleïn. Daher wurde der erstere stets den Messungen zu Grunde gelegt.

Wässrige Cotarninlösung zeigt verschiedene auffallende Eigenschaften, die trotz Verwendung reinsten Materials stets erhalten blieben. Aus den Messungen von Cotarninchlorhydrat bei 25°: $\mu_{32} = 86.6$ berechnet sich α' für Cotarninium = 30.4 und μ_∞ für Cotarniniumhydrat = 226.

Cotarninlösung bei 25°. $\mu_\infty = 226$.

v	μ	100 m	100 k
128	124.2	54.9	0.5202
256	140.2	61.9	0.3934
512	146.3	64.6	0.2304
1024	148.2	65.5	0.1210

Cotarninlösung bei 0°. $\mu_\infty = 132$ (geschätzt).

v	μ	100 m	100 k
128	53.5	40.5	0.2154
256	60.9	46.1	0.1544
512	66.1	50.1	0.0982
1024	68.5	52.0	0.0547

Die Lösungen zeigen bei beiden Temperaturen mit steigender Verdünnung sehr stark abnehmende K-Werthe, die an sich wohl dadurch erklärt werden könnten, dass die Base als recht starker Elektrolyt dem Verdünnungsgesetz nicht mehr gehorcht. Auffallender ist aber, dass die K-Werthe bei 0° ausserordentlich viel kleiner sind als bei 25°; dem entspricht, dass das Cotarnin einen abnorm hohen Temperaturcoëfficienten β besitzt; derselbe berechnet sich aus den obigen Messungen wie folgt.

v	128	256	512	1024
β (0—25°)	0.0538	0.0521	0.0485	0.0465

Abnorm stark veränderliche Affinitätsconstanten und abnorm hohe Temperaturcoëfficienten sind aber, wie zuerst von Hantzsch und Guinchard an der Violursäure [1]) gezeigt wurde, Anzeichen für constitutive Aenderung des in Lösung befindlichen Stoffes. So wird es auch für wässrige Cotarninlösungen wahrscheinlich, dass sie ein bewegliches Gleichgewicht zwischen mindestens zwei verschiedenen Stoffen (Basen) enthalten.

Auffallend ist ferner, dass die aus Cotarninchlorhydrat durch Silberoxyd gerade chlorfrei gemachte »Cotarninlösung« noch höhere (aber ebenfalls mit der Verdünnung sinkende) K-Werthe ergab:

(Cotarninchlorhydrat + Ag_2O) bei 25°.

v	μ	100 m	100 k
64	116.3	51.4	0.8493
128	139.5	61.6	0.7720
256	158.6	70.0	0.6378
512	169.8	75.0	0.4394

Alle diese Lösungen ergaben beim vorsichtigen Eindunsten das bekannte Cotarnin; nur beim Erhitzen zersetzten sie sich unter Trübung und Rückgang der Leitfähigkeit.

Erheblich kleinere Leitfähigkeit besass (nach Abzug des Kochsalzwerthes) die aus dem Cotarninchlorhydrat durch Natron erhaltene Cotarninlösung; der Dissociationsgrad der Base wird auch nachweislich, z. B. durch nachherigen Zusatz von Chlornatrium, erheblich zurückgedrängt. Auf Anführung dieser Messungen werde verzichtet.

Auch auf die Aufklärung der erwähnten Abnormitäten haben wir nicht noch mehr Mühe verwandt; wohl aber wurde noch constatirt, dass das System (Cotarninchlorhydrat + NaOH) sofort einen constanten Leitfähigkeitswerth ergiebt, dass die Isomerisation des Cotarniniumhydrats also keine messbare Zeit erfordert.

Jedenfalls ist aber wegen des auffallenden Verhaltens der Cotarninlösungen in Betracht zu ziehen, dass das vermuthete »bewegliche Gleichgewicht« vielleicht dadurch hergestellt werden könnte, dass ausser Ionen der wirklichen Ammoniumbase nicht nur die Roser'sche offene Aldehydbase, sondern eine noch ringförmig geschlossene Carbinolbase, $C_8H_6O_3\begin{cases}CH(OH).N.CH_3\\ CH_2 \quad\quad CH_2\end{cases}$, anzunehmen wäre, die eigentlich das primäre Product der Wanderung des Hydroxyls vom Ammoniumstickstoff zum benachbarten Kohlenstoffatom sein müsste und »Pseudocotarnin« zu nennen wäre. Dass Verbindungen von diesem Typus aus Cotarnin entstehen können, wird bewiesen durch das

Verhalten des Cotarnins zu Blausäure, welches zudem ganz an das der ionisirten, in Pseudobasen umwandelbaren Ammonium-

[1]) Diese Berichte 32, 1723.

basen der Acridinreihe erinnert. Versetzt man eine Cotarninlösung mit überschüssiger wässriger Blausäure[1]) oder auch Cotarninchlorhydrat mit überschüssigem Cyankalium, so erhält man sofort auch in einer Kältemischung eine ölige Fällung, die sich jedoch rasch in eine krystallinische Masse vom Schmp. 86° verwandelt. Diese Substanz besitzt die Zusammensetzung eines »Cotarnincyanids«.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 63.41, H 5.69.
Gef. » 64.01, » 5.70.

Für ein einfaches Anlagerungsproduct von Blausäure an Cotarnin berechnet sich C = 59.46 pCt., H = 6.06 pCt.

Dieses Cyanid ist in organischen Flüssigkeiten leicht, in kaltem Wasser kaum löslich. Aus warmem Wasser kann es unverändert umkrystallisirt werden, zeigt aber auch in dieser wässrigen Lösung nicht die Reactionen der ionisirten Cyanmetalle, also z. B. keine Reaction mit Silbernitrat, reagirt neutral, ist indifferent gegen Salzsäure — und endlich auch von ganz minimaler Leitfähigkeit.

Dieses Cyanid verhält sich also genau so wie die Cyanide aus Acridinammoniumbasen, die der Pseudoreihe zugehören; es ist also mit Sicherheit aufzufassen als

»Pseudocotarnincyanid«, $C_8H_6O_3\begin{cases}\text{CN}\\ \text{CH . N . CH}_3\\ \text{CH}_2\text{ . CH}_2\end{cases}$.

Das oben erwähnte, primäre, ölige Reactionsproduct aus Cotarnin und Blausäure könnte vielleicht das Cyanhydrin der Aldehydbase sein,

$C_8H_6O_3\begin{cases}\text{CH}<\begin{matrix}\text{CN}\\ \text{OH}\end{matrix}\\ \text{CH}_2\text{ . CH}_2\text{ . N}<\begin{matrix}\text{H}\\ \text{CH}_3\end{matrix}\end{cases}$, das sich secundär zu dem Pseudocyanid anhydrisirt.

Die Untersuchungen über die Umwandlungen der chinoïden Ammoniumfarbbasen, die den zweiten Theil dieser Arbeit bilden, werden demnächst erscheinen.

---

[1]) Gelegentlich sei bemerkt, dass sich Cotarnin, aber auch Alkalien, mit Blausäure bei Anwendung von Phenolphtaleïn anscheinend neutralisiren lassen; derartige Lösungen bleiben aber natürlich auch durch überschüssige Blausäure stets alkalisch gegen Lakmus und Methylorange.

464. A. Hantzsch: Normale Diazoverbindungen als »Pseudodiazoniumverbindungen«.

(Eing. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Untersuchungen über die Ammoniumbasen mit doppelten oder ringförmigen Bindungen und ihre Umlagerungen zu Pseudoammoniumverbindungen sind veranlasst worden durch meine Untersuchungen über Diazoniumsalze und Diazoniumhydrate und ihren Uebergang (Umlagerung) in normale Diazoverbindungen; denn es sollte gezeigt werden, dass diese sogen. abnormen Reactionen der Diazoniumsalze, die meist für etwas den Diazokörpern speciell Eigenthümliches gehalten wurden, thatsächlich bei Ammoniumsalzen von analogem Bau auch in analoger Weise auftreten. Ich glaube dies durch die vorangehende Arbeit gezeigt zu haben. Das Resultat derselben lässt sich so aussprechen: Ammoniumhydrate sind nur dann stabil, wenn jede intramolekulare Reaction ausgeschlossen ist, was nur bei den echten quaternären Hydraten realisirt ist. In jedem anderen Falle sind sie labil; entweder sie anhydrisiren sich (wenn sie Ammoniumwasserstoffatome enthalten), oder sie isomerisiren sich (wenn sie mehrfache, bezw. ringförmige Bindungen enthalten). Insbesondere giebt es, wie mit Rücksicht auf die Diazoniumverbindungen betont werde, keine einzige Verbindung vom Ammoniumtypus, die, wenn sie überhaupt umwandelbar ist, unter den erwähnten Bedingungen, namentlich durch Hydroxylionen, nicht auch in eine Verbindung vom Ammoniaktypus umgewandelt würde. So kann man geradezu die Hydroxylionen als die den Ammoniumtypus zerstörenden Reagentien bezeichnen; so kann man speciell ausser den Alkalien auch Cyankalium (und vielleicht Kaliumsulfit) als die Reagentien auf solche Ammoniumsalze bezeichnen, die sich zu Pseudoammoniumverbindungen umwandeln können, da sie stets die mögliche Umlagerung auch thatsächlich bewirken. Nun gehören auch die Diazoniumsalze zu derselben Gruppe von Ammoniumsalzen, die mehrfache Bindungen am Ammoniumstickstoff enthalten; auch diese Salze unterliegen unter dem Einflusse von Hydroxylionen ganz analogen Umwandlungen, die den nicht veränderlichen Ammoniumbasen fehlen, die aber gerade für die in Pseudoderivate umwandelbaren Ammoniumbasen charakteristisch sind. Diese aus den Diazoniumsalzen unter »abnormer Reaction« gebildeten Stoffe sind die sogen. normalen Diazoverbindungen, die man wegen dieser Beziehungen auch »Pseudodiazoniumverbindungen« nennen könnte, wenn sie nicht sterisch als Syndiazokörper besser und schärfer charakterisirt wären. Wollte man also für die normalen Diazotate die Diazoniumformel $R.\overset{\cdots}{\underset{N}{N}}.OMe$ annehmen, so würde das Diazoniumhydrat das einzige Ammoniumhydrat sein, welches durch Hydroxylionen (Alkalien) nicht

nur nicht zerstört, sondern geradezu conservirt werden würde (wie es auch das einzige Ammoniumhydrat wäre, das nicht nur als starke Base, sondern auch als Säure fungiren würde).

Die normalen Diazoverbindungen entsprechen in allen wesentlichen Punkten den Pseudoammoniumverbindungen.

Erstens hinsichtlich ihrer empirischen Zusammensetzung. Man kennt kein einziges echtes Ammoniumoxyd und kein Ammoniumalkoholat. Wohl aber kennt man Pseudoammoniumoxyde und Pseudoammoniumalkoholate (ätherartige Verbindungen vom Carbinoltypus); man kennt ferner Pseudoammoniumcyanide und natürlich auch die Pseudoammoniumbasen selbst. Genau so kennt man normale Diazooxyde, Diazoäther (Alkoholate), normale Diazocyanide und Salze der normalen Diazohydrate.

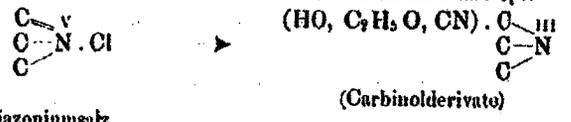
Zweitens hinsichtlich ihrer Eigenschaften, die in beiden Reihen von denen der Ammoniumverbindungen völlig verschieden sind. Ammoniumoxyde und Ammoniumalkoholate sollten, wenn sie existirten, Analoga des Kaliumoxyds und Kaliumalkoholats sein, wie auch alle echten Ammoniumhydrate und Ammoniumcyanide Analoga des Kaliumhydrats und Kaliumcyanids sind. Pseudoammoniumverbindungen und normale Diazoverbindungen sind aber beide indifferent, in Wasser kaum, leicht aber in organischen Flüssigkeiten löslich; die Oxyde beider Reihen verhalten sich nicht wie Ammoniumoxyde, die Alkoholate nicht wie Ammoniumalkoholate, die Cyanide nicht wie Ammoniumcyanide.

Drittens sind beide Reihen analog hinsichtlich ihrer Bildung. Pseudoammoniumhydrate entstehen durch Alkalien aus umwandelbaren Ammoniumsalzen, Pseudodiazoniumhydrate in Form ihrer Salze (der normalen Diazotate) aus Diazoniumsalzen. Manche umwandelbare Ammoniumhydrate (z. B. Methylchinoliniumhydrat) anhydrisiren sich selbst in wässriger Lösung langsam zu dem ätherartigen Methylchinolinoxyd; auch manche Diazoniumhydrate anhydrisiren sich (nach Versuchen des Hrn. Engler) genau so in wässriger Lösung langsam zu normalen Diazooxyden. Die umwandelbaren Ammoniumhydrate erzeugen mit Alkohol sehr rasch Pseudoammoniumalkoholate, die Diazoniumhydrate genau so Diazoäther; umwandelbare Ammoniumsalze geben mit Cyankalium Pseudoammoniumcyanide, Diazoniumsalze normale Diazocyanide.

Die meisten Verbindungen vom Pseudoammoniumtypus, mit Ausnahme der beständigeren Cyanide, werden durch Säuren anscheinend momentan wieder in die echten Ammoniumsalze zurückverwandelt; so werden auch die meisten normalen Diazoverbindungen mit Ausnahme mancher, beständigerer, normaler Diazocyanide anscheinend momentan in Diazoniumsalze zurückverwandelt — trotzdem die Pseudoreihe eine andere Constitution hat, als die Ammoniumsalze.

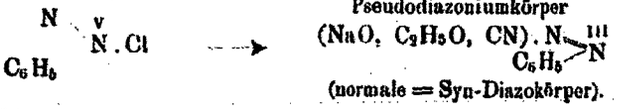
Analoge Zusammensetzung, Eigenschaften und Bildungsweisen beider Reihen zwingen dazu, für die normalen Diazokörper als Pseudodiazoniumkörper analoge Constitution und analoge Bildungsweisen anzunehmen, wie für die Pseudoammoniumverbindungen. Beide sind nicht echte Ammonium- bezw. Diazonium-Körper, sondern aus ihnen nach Art derselben Umlagerung entstanden:

Umwandelbares Ammoniumsalz → Pseudoammoniumkörper



(Carbinolderivate)

Diazoniumsalz → Pseudodiazoniumkörper



(normale = Syn-Diazokörper).

Die Diazoniumsalze werden also genau wie die umwandelbaren Ammoniumsalze, meist unter dem Einfluss von Hydroxylionen, in Pseudokörper vom Ammoniaktypus übergeführt, wobei natürlich ein secundärer Unterschied darin besteht, dass die Pseudoammoniumkörper indifferente, an sich stabile Carbinolderivate sind, während die Pseudodiazoniumkörper schwach saure Oxime sind, die als Syndiazokörper einerseits leicht intramolekular unter Abgabe ihres Stickstoffs zerfallen, andererseits leicht isomerisirt werden zu den Iso- = Anti-Diazokörpern, mit denen sie aber als structuridentische, stereoisomere Verbindungen ebenfalls die wesentlichsten Eigenschaften theilen.

Die Umwandlungen der Diazoniumsalze in »Pseudodiazoniumsalze« können allerdings nicht in der Form direct quantitativ verfolgt und nachgewiesen werden, wie dies in der vorangehenden Arbeit für einige Ammoniumverbindungen geschehen konnte, z. B. durch die Umwandlung von ionisirtem Methylphenylacridiniumhydrat in Methylphenylacridol und von ionisirtem Cyanid in nicht dissociirtes Pseudocyanid. Allein wenn man bedenkt, dass diese Isomerisation auch hier nur bei einigen wenigen Körpern elektrisch und chemisch verfolgbar ist, dass aber selbst die meisten Umwandlungen von Ammonium- und Pseudoammonium-Verbindungen (z. B. schon bei den nicht phenylirten Acridiniumsalzen) so schnell vor sich gehen, dass sie sich der directen Beobachtung bei gewöhnlicher Temperatur entziehen, so ist es begreiflich, dass sich Diazoniumsalze mit unmessbar grosser Geschwindigkeit in Pseudodiazokörper umwandeln.

Wie der eine Theil meiner Diazoarbeiten in dem Nachweise von der Umwandlung von Diazoniumsalzen in die constitutiv verschiedenen Syndiazoverbindungen bestand, so lag der andere, gewissermaassen vorbereitende, in dem Nachweis, dass Diazoniumsalze, und zwar gerade auch in wässriger Lösung, sich im stabilen Zustand wie echte quater-

näre Ammoniumsalze verhalten. Ich möchte deshalb in Erwiderung auf eine kürzlich erschienene Publication Bamberger's[1]), wonach diese Arbeiten weiter nichts sind, als Bestätigungen bereits bekannter oder vorauszusehender Thatsachen, wenigstens kurz nachweisen, dass die vor meinen Arbeiten bekannten Thatsachen über die Diazoniumsalze (einschliesslich der an sich gewiss wichtigen Bamberger'schen Entdeckung von der Neutralität des Diazoniumchlorids) noch keineswegs zu dem Schlusse genügten, dass das Diazonium im statischen Zustand und gerade auch in wässriger Lösung ein quaternäres Ammonium-Ion sei. Dies zeigt sich schon daran, dass vorher die Blomstrand'schen Formeln nicht zu allgemeiner Anerkennung gelangten. So hat H. Goldschmidt, dessen wiederholt von mir gewürdigte Arbeiten mir nicht, wie Bamberger meint, »momentan entfallen« waren, diesen Schluss einfach deshalb nicht gezogen, weil er nicht nothwendig gezogen werden musste; so hat Bamberger selbst sogar nach seiner Wiedereinführung der Blomstrand'schen Formeln das Diazonium für ein »unechtes« und »abnormes« Ammonium erklärt und in gewisser Hinsicht mit Zink oder Blei verglichen; so habe ich selbst in wässriger Diazoniumchloridlösung »salzsaures Syndiazobenzolhydrat«, $C_6H_5.\underset{HO.\ddot{N}}{N}<\overset{H}{Cl}$, annehmen können, um damit die bekannte Phenolbildung zu erklären. Man konnte eben bis dahin sehr wohl annehmen, dass der im festen Zustand aus einem Benzolrest und zwei Stickstoffatomen zusammengesetzte Complex ($C_6H_5N_2$) gerade wegen seiner merkwürdigen Zusammensetzung und Zersetzungen auch von allen übrigen Ammoniumradicalen sich abweichend verhalten würde. Es bedurfte eingehender Untersuchungen über das elektrische Verhalten der Diazoniumsalze, des Nachweises der Existenz von wasserlöslichen, alkalisch reagirenden Diazoniumcarbonaten[2]), von farblosen, wasserlöslichen, neutral reagirenden Diazonium-Silber-Cyaniden u. A. m., um im Detail darzuthun, dass sich Diazoniumsalze statisch in allen wesentlichen Punkten genau wie Kalium- und Ammonium-Salze (speciell Phenyltrimethylammoniumsalze) verhalten, dass also das Diazonium ein echtes, zusammengesetzes Alkalimetall ist. Es bedurfte einer weiteren Untersuchung über die Diazoniumtrihaloïde, um darzuthun, dass das sog. Diazobenzolperbromid nicht die bis dahin allgemein angenommene Formel $C_6H_5 . NBr . NBr_2$ besitzt, sondern als Diazonium-

[1]) Diese Berichte 32, 2013.

[2]) Die Existenz und Eigenschaften dieser Diazoniumcarbonate sind trotz der Neutralität der Diazonium-Chloride und -Nitrate durchaus nicht, wie Bamberger meint, selbstverständlich. Bildet doch auch das Baryum ein neutrales Chlorid und trotzdem ein unlösliches Carbonat.

tribromid, $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N} . Br_3$, den Ammonium- und Kalium-(Cäsium)-Trihaloïden entspricht[1]). Es bedurfte endlich eines directen Beweises, dass in Diazoniumsalz-Lösungen auch wirklich das Ion ($C_6H_5N_2$) als solches und nicht etwa in hydratischer Form, z. B. als $\left(\begin{matrix} C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N} . H \\ HO . \overset{\cdot\cdot}{N} \end{matrix}\right)$ vorhanden ist; dieser Nachweis ist dadurch geliefert worden, dass nach W. Semple die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums so gross ist, dass sie nur dem niedrig molekularen Ion $C_6H_5N_2$ und nur einem sogenannten quaternären Ammonium-Ion von der Constitution C_6H_5 N≡N. zukommen kann. Erst damit sind alle anderen Formeln wirklich ausgeschlossen, z. B. die Auffassung wässriger Diazoniumchloridlösungen als »salzsaures Diazobenzolhydrat« $C_6H_5.N:N\begin{matrix}H\\OH\\Cl\end{matrix}$ (analog salzsaurem Benzaldoxim, $C_6H_5.CH:N\begin{matrix}H\\OH\\Cl\end{matrix}$); erst aus alledem ergiebt sich meines Erachtens mit zwingender Nothwendigkeit die Blomstrand'sche Formel, gegen deren Einführung, wie mit Rücksicht auf die Darstellung des Sachverhaltes in Lachman's »spirit of organic chemistry«, S. 220, bemerkt sei, vor diesen Arbeiten von mir selbst mit Recht das Bedenken erhoben werden konnte, dass durch sie die »typische Diazospaltung« nicht direct erklärt werden kann. Auch dieses letzte Hinderniss glaube ich durch den Nachweis beseitigt zu haben, dass diese Diazospaltung nicht den Diazoniumsalzen, sondern den intermediär erzeugten Pseudokörpern, den normalen oder Syn-Diazoverbindungen, zukommt.

Da Hr. Bamberger in seiner Kritik zu dem Resultate, dass ich »keine einzige Thatsache hinzugefügt habe, welche in der Frage nach der Formel der Diazosalze als neues Moment gelten könnte« — dadurch gelangt, dass er untergeordnete Thatsachen kritisirt, die wesentlichsten, hiermit zusammengestellten, grundlegenden neuen Thatsachen aber übergeht, so glaubte ich zu dieser Klarlegung des Sachverhaltes genöthigt zu sein.

---

[1]) Bis dahin wurde bekanntlich dem Diazoniumperbromid ausnahmslos die Formel $C_6H_5.NBr.NBr_2$ zugelegt, welche keine Analogie mit den Alkalitrihaloïden, z. B. $CsBr_3$, erkennen lässt. Es ist deshalb auch unzulässig, wie dies von Bamberger l. c. S. 2044 geschehen ist, die erst von mir festgestellte Formel des Diazoniumtribromids zu dem Versuche des Nachweises zu benutzen, dass schon vor meinen Arbeiten die Analogie des Formeltypus der Diazoniumsalze mit dem der Kaliumsalze bekannt gewesen sei.

465. A. Hantzsch und Hermann Kissel: Ueber Derivate von Nitrosäuren und die Reactionen der Nitrokörper.

(Eingeg. am 6. November; mitgeth. i. d. Sitzung von W. Marckwald.)

Dass die Salzbildung der primären und secundären Nitrokörper, also ihre Umwandlung in Isonitrokörper, unter Vermittelung eines primär entstehenden Additionsproductes von Natron-Hydrat bezw. -Alkoholat und nachherige Abspaltung von Wasser bezw. Alkohol verlaufen dürfte:

$$R.CH_2.NO_2 \longrightarrow R.CH_2.N\begin{matrix}O\\ ONa\\ OH(C_2H_5)\end{matrix} \longrightarrow R.CH:N\begin{matrix}O\\ ONa\end{matrix} + HO.H(C_2H_5),$$

ist bereits durch verschiedene Beobachtungen wahrscheinlich gemacht worden. Freilich sind diese Zwischenformen meist äusserst labil. Sie liegen vielleicht dem krystallalkoholhaltigen Isonitroäthannatrium (1) und dem krystallwasserhaltigen, von den übrigen Nitroformsalzen abweichenden Nitroformsilber (2), und wohl auch dem relativ beständigen »Dinitroäthanalkoholat« (3) zu Grunde, welches der Eine von uns mit Rinckenberger[1]) beschrieben hat.

1. $CH_3.CH.N\begin{matrix}O\\ ONa\\ OC_2H_5\end{matrix}$, 2. $CH(NO_2)_2.N\begin{matrix}O\\ OAg\\ OH\end{matrix}$,

3. $CH_3.CH(NO_2).N\begin{matrix}O\\ OH\\ OC_2H_5\end{matrix}$.

Eine Stütze für diese Annahme liegt in den Erscheinungen, die bei der Salzbildung gewisser tertiärer Nitrokörper zu beobachten sind. Die Nitrokörper können sich durch Alkalien nicht in Isonitrosalze verwandeln, weil ihnen die Gruppe $CH.NO_2$, bezw. das zur Umlagerung in die Isonitrogruppe, $CH:NO.OH$, erforderliche Wasserstoffatom fehlt. Dafür besteht bei ihnen die Salzbildung, wenn sie sich überhaupt realisiren lässt, in einer directen Addition von Natronhydrat oder Natriumalkoholat an die Nitrogruppe; das Additionsproduct, das sich wegen Mangel eines Wasserstoffatoms nicht zu Isonitrosalz anhydrisiren kann, bleibt als solches in Form des Salzes bestehen und lässt in einigen Fällen sogar die Isolirung der freien Säure zu oder gestattet wenigstens, ihre Existenz nachzuweisen.

$$R.NO_2 \longrightarrow R.N\begin{matrix}O\\ ONa\\ OH(C_2H_5)\end{matrix} \longrightarrow R.N\begin{matrix}O\\ OH\\ OH(C_2H_5)\end{matrix}.$$

[1]) Diese Berichte 32, 628.

Die indifferenten, echten Nitrokörper sind also in gewisser Hinsicht den Säureanhydriden vergleichbar, nur dass sie — ähnlich dem Kohlenoxyd und dem Stickoxydul — nicht durch Wasser oder Alkohol allein in Säuren übergehen, sondern nur durch Alkalien, und selbst durch diese nur unter gewissen Bedingungen Salze dieser Säuren bilden. Wir wollen diese Substanzen, von denen übrigens verschiedene Repräsentanten schon vorher, namentlich durch Lobry de Bruyn [1]) und L. Jackson [2]) bekannt geworden sind, bezeichnen als Derivate von

Nitrosäuren $R.N\begin{matrix}O\\ OH\\ OH\end{matrix}$, bezw. Nitroestersäuren $R.N\begin{matrix}O\\ OH\\ OC_2H_5\end{matrix}$;

wobei der Name zugleich an die Phosphorsäuren, $R.PO(OH)_2$, erinnert, die sich zur dreibasischen Phosphorsäure ebenso verhalten, wie die »Nitrosäuren« zur dreibasischen Salpetersäure.

$PO(OH)_3$	$R.PO(OH)_2$;	$NO(OH)_3$	$R.NO(OH)_2$
	Phosphosäuren		Nitrosäuren.

Die Unbeständigkeit der Nitrosäuren, bezw. ihre leichte Rückverwandlung in Nitrokörper entspricht der Nichtisolirbarkeit der Orthosalpetersäure gegenüber der Beständigkeit der Orthophosphorsäure. Denn wie sich $NO(OH)_3$ spontan zu $NO_2.OH$ anhydrisirt, so gehen auch die freien Nitrosäuren meist spontan in ihre Anhydride, die ursprünglichen Nitrokörper, über, sodass sie nur in Form von Salzen bezw. frei nur als Estersäuren beständig sind.

Auch bilden nicht alle, sondern im Gegentheil nur einige tertiäre Nitrokörper Derivate von Nitrosäuren. Bei Mononitrokörpern tritt die Reaction anscheinend nie ein; sie erscheint aber bei einigen Dinitrokörpern, z. B. bei den oben erwähnten Derivaten des Dinitroäthans, und was noch nicht bekannt ist, beim *p*-Nitrobenzylnitramin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N_2O_2H$, bei dem auch die am Benzolrest direct gebundene Nitrogruppe in der erwähnten Weise salzbildend fungiren kann. Vor allem aber ist diese Reaction anscheinend allen symmetrischen Trinitroderivaten des Benzols eigen. Die auffallende Reaction dieser farblosen oder gelblichen Körper, mit Natriumalkoholaten und Alkalien tiefrothe Salze von der empirischen Formel $C_6X_3(NO_2)_2.NaOR$ zu bilden, ist zuerst von Lobry de Bruyn [3]) am Trinitrobenzol und an der Trinitrobenzoësäure, dann auch von Loring Jackson [4]) am Trinitranisol (Pikrinsäureäthern) studirt, sowie auch bereits von V. Meyer [5]) flüchtig untersucht worden. Doch sind bis-

[1]) Rec. trav. chim. **14**, 89 u. 151.
[2]) Chem. Centralblatt 1898, II, 284.
[3]) Rec. trav. chim. 14, 89 u. 151. [4]) Americ. Journ. **20**, 444.
[5]) Diese Berichte **27**, 3154.

her nur die Salze, d. h. die sogen. Alkoholatadditionsproducte, aber nie freie Säuren bekannt geworden. Es ist uns aber gelungen, auch einige Nitroestersäuren zu isoliren, einige nitrosaure Salze in fester Form darzustellen und freie Nitrosäuren wenigstens in wässriger Lösung nachzuweisen. Einige Nitroestersäuren sind so stabil, dass sie sich durch Molekulargewichtsbestimmungen und auch chemische Reactionen (Bildung von Acetylderivaten) mit Sicherheit als wirkliche chemische Verbindungen, also nicht als molekulare Verbindungen mit Krystallalkohol erweisen. Damit wird die V. Meyer'sche, noch neuerdings von Zincke [1]) vertretene Ansicht, dass die Trinitrokörper direct — durch Vertretung eines Benzolwasserstoffatoms durch Alkalisalze — salzbildend seien, wohl endgültig zu Gunsten der indirecten, additiven Salzbildung an der Nitrogruppe — verlassen werden.

Die freien Nitroestersäuren sind gleich ihren Salzen tiefroth; die Salze und Ionen der — in freiem Zustande bisher nicht isolirbaren — Nitrosäuren ebenfalls tiefroth. Doch ist diese intensive Farbe jedenfalls nur durch die bekannte cumulative Wirkung mehrerer Nitrogruppen bedingt und auch durch den Benzolring verstärkt, da die analogen Derivate der Fettreihe (z. B. aus Dinitroäthan) kaum stärker gelb sind, als die entsprechenden Nitro- oder Isonitro-Körper. Auffallend ist, dass die Nitroestersäuren nicht starke, sondern schwache Säuren sind.

Analog wie sich an gewisse Nitrokörper Natriumalkoholat hinzuaddirt, addirt sich bekanntlich auch Kaliumcyanid; auch diese Salze liefern bisweilen die freie Säure, die also empirisch als Cyanwasserstoffadditionsproduct erscheint, thatsächlich aber den Nitroestersäuren entsprechend constituirt sein wird:



Experimentelles.

Dass die mit Alkalien und Alkali-Alkoholaten salzbildenden Nitrokörper, die sich auch leicht mit Kohlenwasserstoffen und Aminen vereinigen, an sich mit Wasser und Alkohol ganz unverändert bleiben, ebenso, dass sie mit Alkalimetallen in nicht dissociirend wirkenden Lösungsmitteln keine Salze bilden können, wurde von uns, in Uebereinstimmung mit den Versuchen anderer Autoren, bestätigt.

Auf die Beständigkeit der durch Alkalien gebildeten Derivate von Nitrosäuren sind gewisse, scheinbar untergeordnete Veränderungen im Moleküle von grossem Einfluss. So ist gerade nur die freie

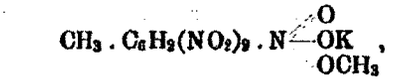
[1]) Ann. d. Chem. 307, S. 33.

Nitroestersäure aus symmetrischem Trinitrotoluol relativ beständig, während die analogen Verbindungen sowohl aus symmetrischem Trinitrobenzol als auch aus symmetrischem Trinitroxylol im freien Zustande kaum zu erhalten sind.

Auch die aus Trinitroanisol und Trinitrobenzoësäure, sowie aus Nitrobenzylnitramin ableitbaren Säuren regeneriren äusserst leicht die ursprünglichen Nitrokörper. Begonnen werde deshalb mit der Besprechung der Derivate aus Trinitrotoluol. Vorher sei aber noch Hrn. Prof. Lepsius für die Zuvorkommenheit bestens gedankt, mit der er uns die erforderlichen Trinitroderivate seitens der chemischen Fabrik Griesheim zur Verfügung stellte.

Derivate von Nitrosäuren aus Trinitrotoluol.

Trinitrotoluol-Kaliummethylat oder dinitrotoluol-nitroestersaures Kalium,



entsteht durch Zufügen der berechneten Menge von Kaliummethylat zu einer concentrirten methylalkoholischen Lösung von Trinitrotoluol; man lässt die sofort tiefviolett gewordene Flüssigkeit, zweckmässig unter 0°, etwa eine Stunde stehen, und vervollständigt dann die Abscheidung des dunkelvioletten Krystallbreies durch Zusatz von Aether. Ueberschuss von Kali ist zu vermeiden, da hierdurch leicht etwas Nitrit entsteht. Das mit Methylalkohol und Aether ausgewaschene Salz enthält nach dem Trocknen im Exsiccator 1 Mol. Wasser.

$C_9H_9N_3O_7K, H_2O$. Ber. K 12.34.
Gef. » 12.38, 12.20.

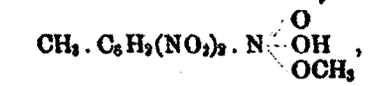
Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich. Beim Erhitzen verpufft es heftig.

Leitfähigkeitsbestimmung bei 25°.

v	64	128	256	512	1024.
μ	96.0	100.7	104.5	108.7	113.0.

Wie man sieht, beträgt schon $\Delta_{1024-64}$ volle 17 Einheiten; dieser grosse Leitfähigkeitszuwachs, der auch bei hohen Verdünnungen noch fortdauert, zeigt also an, dass das Salz erheblich hydrolysirt ist.

Freie Dinitrotoluol-Nitromethylestersäure,



(Trinitrotoluolmethylat);

Versetzt man eine wässrig-methylalkoholische Lösung des Kaliumsalzes bei etwa −5° mit der berechneten Menge Salzsäure, so erhält man

die freie Säure als dunkelrothen voluminösen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser, etwas Alkohol und Aether rein ist.

$C_8H_9N_3O_7$. Ber. C 37.03, H 3.51, N 16.25.
Gef. » 36.84, » 3.40, » 16.70.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig bewies, dass dieses »Alkoholat« auch in Lösung als einheitliche Verbindung vorhanden ist.

		Δ	Mol.-Gew. Gef.	Ber.
In 22.8 g Eisessig . .	0.6224 g Substanz	0.400	266	259.
» 22.8 g » . .	0.9326 g »	0.603	264	259.

Die freie Nitroestersäure ist in Wasser, Aether und Benzol sehr schwer, in Alkohol leichter, ziemlich leicht in Eisessig löslich. In trocknem Zustande kann sie wochenlang fast unzersetzt aufbewahrt werden, denn derartige Proben hinterliessen im benzolischen Extracte nur Spuren von Trinitrotoluol. Beim Erhitzen explodirt sie aber wie ihre Salze, im Gegensatz zum Trinitrotoluol.

Zur Leitfähigkeitsbestimmung konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser nur eine $^1/_{1024}$-norm. Lösung hergestellt werden. Es ergab sich

$$\mu \text{ bei } v_{1024} \text{ und } 25^0 = 15.$$

Der geringe Werth der Leitfähigkeit bei der hohen Verdünnung zeigt, dass die Nitroestersäure nur eine schwache Säure sein kann, was ja auch die Leitfähigkeitswerthe des Kaliumsalzes erkennen lassen.

Auch diese wässrige Lösung war ziemlich haltbar, und namentlich frei von salpetriger Säure. Erst beim Kochen mit verdünnten Säuren werden merkliche Mengen von salpetriger Säure gebildet. Concentrirte Schwefelsäure spaltet in Trinitrotoluol und Methylalkohol.

Die Säure krystallisirt, was für die obigen Molekulargewichtsbestimmungen wichtig ist, aus Eisessig unverändert aus und wird auch nicht von den Chloriden des Phosphors angegriffen. Wohl aber löst sie sich schon beim Uebergiessen mit Acetylchlorid unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung auf. Aus dieser Lösung erhält man durch Verdunsten oder Fällen mit Wasser das

Acetylderivat, $CH_3 . C_6H_3(NO_2)_2 . N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagdown O \\ O . CO CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagup O CH_3\end{matrix}$,

als mikrokrystallinische Fällung, die in Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich ist, und nur von Eisessig aufgenommen wird.

$C_{10}H_{11}N_3O_8$. Ber. C 39.84, H 3.76, N 13.98.
Gef. » 39.61, » 3.50, » 14.27.

Das Acetylderivat explodirt beim Erwärmen gelinde, besitzt aber keinen scharfen Explosionspunkt. Die tiefrothe alkalische Lösung entwickelt nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure Essigsäure, das Acetylderivat wird also durch Alkali in seine Componenten gespalten.

Die Nitroestersäuren aus Trinitrobenzol, Trinitroxylol und Trinitrobenzoësäure sind nicht in fester Form zu erhalten.

Versetzt man eine methylalkoholische Lösung des dinitrobenzolnitroestersauren Kaliums $(NO_2)_2C_6H_3 . N\begin{matrix}O\\OK\\OCH_3\end{matrix}$ (sogen. Trinitrobenzolkaliummethylat) mit der berechneten Menge Salzsäure, so bleibt zwar die rothe Farbe der Lösung bestehen; es ist also in Lösung anfangs wenigstens freie Nitroestersäure vorhanden. Allein beim Eindunsten bleiben nur die fast farblosen Krystalle des Trinitrobenzols zurück.

Das analoge Kaliumsalz aus Trinitroxylol ist grünschwarz, wird aber in methylalkoholischer Lösung durch Salzsäure sofort entfärbt; die freie Säure der Xylolreihe ist also nicht einmal in Lösung beständig. Wenigstens in Lösung erhältlich ist die Nitroestersäure aus Trinitrobenzoësäure. Die methylalkoholische Lösung des von Lobry de Bruyn beschriebenen Salzes $COOK.C_6H_2(NO_2)_3$, $K.OCH_3$, $HO.CH_3$ bleibt nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure tief dunkelroth, spaltet keine salpetrige Säure ab und behält ihre Farbe sogar beim Kochen mit überschüssiger Säure bei. Trotzdem bleibt beim Verdunsten nur Trinitrobenzoësäure zurück.

In wässriger Lösung tritt die Entfärbung rascher ein.

Wie schon oben erwähnt, bildet ausser den Trinitroderivaten des Benzols auch das *p*-Nitrobenzylnitramin[1]) $NO_2.C_6H_4.CH_2.N_2O_2H$ neben dem normalen, farblosen Salze $NO_2.C_6H_4.CH_2.N_2O_2Na$ noch mit einem zweiten Molekül Natriumalkoholat ein rothes Additionsproduct.

Dinatriumsalz, $\begin{matrix}C_2H_5O\\NaO\end{matrix}\!\!>\!NO.C_6H_4.CH_2.N_2O_2Na.$

Dieses nitroestersaure Salz, das Hr. Hilland untersucht hat, fällt beim Eintragen von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in die gekühlte alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Nitrobenzylnitramin sofort als tiefrothe, anscheinend amorphe Masse aus; es ist in Alkohol fast gar nicht, in Wasser überaus leicht löslich, zerfliesst und zersetzt sich an feuchter Luft und konnte deshalb nicht umkrystallisirt werden. Die Analyse dreier, besonders dargestellter Proben ergab:

$C_9H_{11}N_3O_5Na$. Ber. Na 16.03. Gef. Na 16.34, 16.01, 15.93,

Das trockne Salz ist viel zersetzlicher, als die oben beschriebenen nitroestersauren Salze; es entflammt bisweilen spontan im Exsiccator, allerdings ohne gefährliche Explosion. Die freie Nitroestersäure ist ebenfalls äusserst zersetzlich: sie geht rasch in eine gelbe, harzige Masse über, die durch intramolekulare Oxydation *p*-Nitrobenzoësäure ergab.

[1]) Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2058.

Nitrosaure Salze. Trinitrobenzolderivate lösen sich, wie bekannt, schon in wässrigen Alkalien mit tiefrother Farbe, ganz ähnlich, wie in Alkalialkoholaten. Die hierdurch zweifellos gebildeten nitrosauren Alkalisalze konnten jedoch nicht isolirt werden, wie denn überhaupt die Salzbildung der Trinitrokörper in wässriger Lösung mit Ausnahme der Trinitrobenzoësäure ganz unvollständig ist. Wir stellen deshalb diese Verbindung voran, welche die Verhältnisse am klarsten erkennen lässt, wohl weil sie schon an sich alkalilöslich ist.

Trinitrobenzoësäure und Natron. Wird $^1/_{32}$ Mol.-Gew. Trinitrobenzoësäure in $^1/_{32}$-norm. Natron gelöst, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die aber bei weiterem Natronzusatz die charakteristische Rothfärbung annimmt. Dass ein zweites Molekül Natron in der That weitgehende Salzbildung hervorruft, geht aus Leitfähigkeitsbestimmungen hervor. Es ergab sich:

$$C_6H_2(NO_2)_3COONa + NaOH: \mu_{32} \text{ bei } 25^0 = 220,$$

während sich additiv aus ($\mu_{32} C_6H_2(NO_2)_3COONa + \mu_{32} NaOH$) berechnet 282.4. Der beobachtete Rückgang von 62 Einheiten ist ein Beweis für weitgehende, wenn auch anscheinend nicht totale Bindung des zweiten Moleküls Natron. Denn da der beobachtete Werth ($\mu_{32} = 220$) immer noch erheblich den anderer Dinatriumsalze, selbst mit kleinerem Anion übertrifft — Na_2CrO_4 hat z. B. $\mu_{32} = 190$, —, so dürfte immerhin noch eine gewisse Menge unverbundenes Natron vorhanden sein. Der directe Beweis, dass hier thatsächlich Salze vorliegen, liegt darin, dass diese rothe Natronlösung mit anderen Metallsalzen Fällungen erzeugt: so mit Calciumchlorid einen hellrothen, mit Baryumchlorid einen dunkelrothen, mit Bleiacetat einen violetten und mit Silbernitrat einen fast schwarzen Niederschlag. Ferner kann man aus Trinitrobenzoësäure und überschüssigen alkalischen Erden **nitrosaure Salze**, $R.N\langle\overset{O}{\underset{O}{O}}\rangle Me$, in fester Form erhalten; am leichtesten

Dinitrobenzoë-nitrosaures Baryum,

$$COOba.C_6H_2(NO_2)_2.N\langle\overset{O}{\underset{O}{O}}\rangle Ba.$$

Man löst 1 Mol.-Gew. Trinitrobenzoësäure in $^1/_2$ Mol.-Gew. Barythydrat und fügt zu dieser farblosen Lösung von trinitrobenzoësaurem Baryum noch eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Barythydrat. Hierbei fällt das obige Salz als dunkelbraunrother Niederschlag aus, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen im Exsiccator als wasserfrei erwies.

$C_7H_2N_3O_9ba_2$. Ber. Ba 43.4. Gef. Ba 43.6, 42.8.

Das Salz löst sich in Wasser nur äusserst schwer, ertheilt demselben aber doch eine intensiv rothe Farbe. Ferner ist es, gleich

den Alkoholaten, sehr explosiv; im trocknen Zustand mit dem Glasspatel gerieben, verpuffte es schon heftig.

Die freie Nitrosäure ist auch in wässriger Lösung kaum beständig; denn die rothen Lösungen der Salze werden selbst durch berechnete Mengen von Mineralsäuren vollständig und augenblicklich entfärbt, ja sogar durch Kohlensäure. Trinitrobenzol und Trinitrotoluol lösen sich zwar, wie bekannt, auch in wässrigen Laugen mit tiefrother Farbe und erzeugen somit sicher nitrosaure Salze; doch ist diese Salzbildung stets nur ganz unvollständig. Es löst sich immer nur ein kleiner Theil des Trinitrokörpers in der gleichmolekularen Menge Natronlauge, und dementsprechend ging auch die Leitfähigkeit der letzteren nur wenig zurück. So z. B. war die Leitfähigkeit einer $^1/_{32}$-norm. Natronlauge, die bei $0^0 = 125$ betrug, nach sechsstündigem Schütteln mit überschüssigem Trinitrotoluol nur auf 113.5 zurückgegangen; noch längeres Schütteln und Erwärmen war nicht angebracht, da alsdann bereits Natriumnitrit auftrat. Die Versuche, durch Schütteln der Lösungen dieser Nitrokörper mit Natronlauge eine raschere und vollständigere Salzbildung zu bewirken, ergaben ein unerwartet negatives Resultat. Durch Schütteln mit einer ätherischen und chloroformischen Lösung wurde die Natronlauge nur röthlich, mit einer benzolischen Lösung aber überhaupt nicht gefärbt. Wahrscheinlich verhindern die bekannten Doppelverbindungen, die sich aus diesen Trinitrokörpern, z. B. mit Benzol, in fester Form isoliren lassen, die Salzbildung. Nur aus einer Ligroïnlösung gingen die Trinitrokörper in die alkalische Schicht, doch war die Farbintensität eher noch geringer, als die aus festem Nitrokörper erhältliche.

Die Existenz der freien Nitrosäuren liess sich nur in Lösung dadurch nachweisen, dass die rothen Alkalilösungen, z. B. des Trinitrotoluols, durch Zusatz der entsprechenden Menge Salzsäure bei 0^0 rothgelb blieben und einen Leitfähigkeitswerth ergaben, welcher den des Kochsalzes nicht unerheblich (z. B. bei $V = 64$ und $0^{\prime\prime}$ um 7 Einheiten) übertraf — ein Ueberschuss, der nur der aus dem Natriumsalz erzeugten freien Nitrosäure zugeschrieben werden kann, zumal keine Spur von salpetriger Säure nachzuweisen war. Doch sind alle diese Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzlich.

Die Salzbildung der Trinitrokörper mit Cyankalium tritt ganz ähnlich leicht ein, wie die mit Kaliummethylat. Genauer untersucht wurden nur die Verbindungen aus Trinitrobenzol.

Trinitrobenzol-Cyankalium, $(NO_2)_3C_6H_3 . N\begin{matrix}O\\OK\\CN\end{matrix}$,

das schon Hepp[1]) erwähnt, aber nicht genauer untersucht hat, fällt durch Zusatz einer concentrirten wässrigen Cyankaliumlösung zu

[1]) Ann. Chem. 215, 360.

einer alkoholischen Trinitrobenzollösung bei etwa — 5° als tiefviolette, krystallinische Masse nieder. Mit Alkohol und Aether gewaschen, ist das Salz rein.

$C_7H_3N_4O_6K$. Ber. K 14.06. Gef. K. 13.98.

Das Salz ist in Wasser mässig, in Alkohol wenig löslich und verpufft beim Erhitzen äusserst heftig. Kohlensäure zersetzt es nicht; Mineralsäuren fällen bei vorsichtigem Zusatz die freie

Trinitrobenzol-Cyanwasserstoffsäure, $(NO_2)_3C_6H_3 . N\begin{matrix}O\\OH\\CN\end{matrix}$

in Form einer voluminösen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol in rothen Nadeln vom Zersetzungspunkt 175° erhalten wird.

$C_7H_2N_4O_6$. Ber. C 34.97, H 1.69, N 23.38.
Gef. » 34.80, » 1.80, » 24.01.

Trinitrobenzolcyanwasserstoffsäure ist in Alkohol, Aether und Benzol wenig, in Wasser nicht, aber in Alkalien augenblicklich mit violetter Farbe löslich. Sie wird jedoch durch überschüssige Alkalien sowie durch Säuren leicht unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt. Eisessig löst sie unverändert; gegen Phosphorchloride und Acetylchlorid ist sie indifferent.

Zum Schlusse mögen hier einige vergleichende Versuche über die Reactionsfähigkeit echter Nitrokörper und Isonitrokörper Platz finden.

Dass alle typischen Reactionen der Nitroparaffine, d. i. die sogenannte Beweglichkeit der der Nitrogruppe benachbarten Wasserstoffatome, thatsächlich den Isonitrokörpern zukommen dürfte, wurde nach der Entdeckung der freien Isonitrokörper sehr wahrscheinlich. Sicher ist dies jedoch bisher noch nicht nachgewiesen worden; denn da die bekannten Reactionen mit Brom, salpetriger Säure und die Kuppelung mit Diazoniumsalzen praktisch stets mit einer Lösung der Nitrokörper in Alkali angestellt werden, so könnte man einwerfen, dass diese Reactionsfähigkeit in alkalischer Lösung gegenüber der Indifferenz der freien Nitrokörper nicht sowohl durch das Vorhandensein des Isonitrosalzes, als vielmehr durch das des Alkalis hervorgerufen werde. Es musste deshalb noch gezeigt werden, dass dieselbe Reactionsfähigkeit auch in neutraler, ja sogar in saurer Lösung erhalten bleibt, so lange in derartigen Lösungen noch der unveränderte, nicht isomerisirte Isonitrokörper vorhanden ist. Dies lässt sich einfach nachweisen.

Schon das in festem Zustande erhältliche Phenylisonitromethan reagirt z. B. mit Brom augenblicklich, echtes Phenylnitromethan dagegen garnicht. Doch ist der quantitative Verlauf wegen der Schwer-

löslichkeit dieses Isonitrokörpers weniger gut verfolgbar, als beim Isonitroäthan.

Wie der Eine von uns[1]) gefunden hat, enthält die aus Isonitroäthannatrium und der berechneten Menge Salzsäure hervorgehende wässrige Lösung freies Isonitroäthan, das sich in derselben bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam in echtes Nitroäthan zurückisomerisirt. In Bestätigung dieser Thatsache konnten wir beispielsweise auch constatiren, dass die Eisenchloridreaction einer solchen Lösung etwa drei Tage lang anhielt, und dass sie sogar nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade noch vorhanden war.

a) Verhalten von Isonitroäthanlösung zu Brom. Versetzt man eine solche, frisch dargestellte, wässrige Lösung unter 0° tropfenweise mit der 2 Atomen entsprechenden Menge Brom unter Umschütteln, so tritt augenblicklich und so lange Entfärbung ein, bis die Gesammtmenge des Broms hinzugefügt ist. Auch blieb die Eisenchloridreaction bis zur eben auftretenden Gelbfärbung erhalten, während sich zugleich echtes Bromnitroäthan ölig abschied. Der Vorgang

$$CH_3 . CH : NO . OH + Br_2 = HBr + CH_3 . CHBr . NO_2$$

verläuft also quantitativ. Da nun ferner nochmals constatirt wurde, dass echtes Nitroäthan in wässriger Lösung auf Brom garnicht einwirkt, so ist der glatte Verlauf der Bromirung zugleich ein Beweis dafür, dass in der Lösung (Isonitroäthan-Natrium + Salzsäure = Chlornatrium + Isonitroäthan) wirklich auch der freie Isonitrokörper quantitativ vorhanden war und sich noch gar nicht isomerisirt hatte. Da ferner der hierbei entstehende Bromwasserstoff die Reaction nicht beeinflusst, aber natürlich die Dissociation des schwach sauren Isonitroäthans auf Null zurückdrängt, so beweist dies weiterhin, dass die Bromirung vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, mit dem undissociirten Isonitrokörper erfolgt.

Jod reagirt auf Isonitroäthan ähnlich, doch nicht annähernd glatt und quantitativ, da etwa nur bis zum Zusatz der Hälfte der berechneten Menge Jod Entfärbung eintrat. Die auftretenden Zersetzungsproducte wurden nicht näher untersucht.

b) Das Verhalten der Isonitroäthanlösung zu salpetriger Säure ist ganz analog; es wird in grosser Menge Aethylnitrolsäure erzeugt, während eine Lösung von echtem Nitroäthan keine Spur davon bildet.

c) Verhalten zu Diazoniumhydraten. Die bekannte V. Meyer'sche Reaction, die in üblicher Weise aus Diazoniumchloriden

[1]) Diese Berichte 32, 607.

und Nitroäthannatrium sogen. Benzol-azo-Nitroäthane erzeugt, wurde in der einfachsten Form nach der Gleichung

$$CH_3.CH:NO.OH + C_6H_5.N_2.OH = H_2O + CH_3.CH(NO_2).N_2.C_6H_5$$

mit wässrigem Isonitroäthan und wässrigem Diazoniumhydrat in äquivalenten Mengen bei 0° ausgeführt. Die Kuppelung erfolgte auch hier augenblicklich, während wieder eine Vergleichslösung des echten Nitroäthans wirkungslos blieb. Die ausgeschiedenen Substanzen erwiesen sich ferner als identisch mit den längst bekannten; etwaige labile Zwischenproducte oder Isomere konnten trotz allen Suchens nicht isolirt werden. Die Reaction wurde auch mit freiem Phenylisonitromethan und Diazoniumhydrat, sowie mit Isonitroäthan und *p*-Bromdiazoniumhydrat ausgeführt; auch hier entstehen anscheinend sofort die Azokörper bezw. Hydrazone von bekannten Eigenschaften.

Mit Aldehyden condensirt sich allerdings das Isonitroäthan nicht; dennoch ist aus der zu diesen Henry'schen Synthesen nöthigen Anwesenheit von etwas Kali (oder Kaliumcarbonat) zu schliessen, dass Letzteres isomerisirend wirkt, sodass die Synthese doch vermittels des Isonitrosalzes erfolgen wird.

Diese Versuche beweisen also, wie mit Bezug auf die noch kürzlich geäusserten gegentheiligen Ansichten von Henrich[1]) und Vorländer[2]) hervorgehoben werde, mit Sicherheit Folgendes:

Echte Nitroderivate sind an sich ebenso wenig reactionsfähig wie die analogen Halogenderivate. Die angebliche Reactionsfähigkeit der Nitroparaffine ist thatsächlich nur den Isonitrokörpern eigen. Nur diese reagiren nicht nur, wie bereits nachgewiesen, mit Phenylisocyanat und Phosphorhaloïden, sondern auch mit Halogenen, salpetriger Säure und Diazoniumverbindungen.

Danach sind also die oben erwähnten Ansichten mindestens für die Nitrokörper dahin zu berichtigen, dass nicht die blosse Anwesenheit einer stark negativen Gruppe die benachbarten Wasserstoffatome beweglich und reactionsfähig oder sogar gegen Metalle austauschbar macht. Alles dies gilt, wie eigentlich grösstentheils schon aus den früheren Untersuchungen über Isonitrokörper bekannt sein sollte, nur für diese, also für die durch Atomverschiebung erzeugte, saure, labile Form, die aber gerade wegen ihrer Labilität auch gegenüber anderen Stoffen besonders reactionsfähig ist und so indirect zu Substitutionsproducten der ursprünglichen stabilen Form führt. Derartige Anschauungen werden sich überall verallgemeinern lassen; so ist Aehnliches bereits in der

[1]) Diese Berichte 32, 671; daselbst wird auch irrthümlicher Weise das sogen. Nitramid als eine ziemlich starke zweibasische Säure bezeichnet, während es nach unseren Leitfähigkeitsbestimmungen (Ann. Chem. 292, 339) nur eine sehr schwache Säure ist, gleich der isomeren untersalpetrigen Säure.

[2]) Diese Berichte 30, 2261.

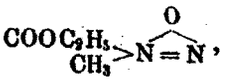
Arbeit von Hantzsch und Kalb über »Pseudoammoniumbasen« für die labilen, ionisirten echten Ammoniumhydrate nachgewiesen, die sich durch grössere Reactionsfähigkeit, z. B. gegenüber Blausäure, vor den stabilen Pseudoammoniumhydraten (Carbinolen) auszeichnen. Und was für die Nitrokörper mit sogen. reactionsfähigen Wasserstoffatomen gilt, dürfte auch für die Ketonsäureester mit sogen. reactionsfähigen Methylengruppen gelten. Es ist der Untersuchung werth, ob auch hier nicht die echten Ketonsäureester an sich ebenso wenig reactionsfähig sind, wie die echten Nitrokörper, und ob nicht vielmehr die ihnen isomeren, in Form von Salzen stabilen, aber im freien Zustande meist labilen hydroxylhaltigen Formen, die Enole, gleich den Isonitrokörpern, die eigentlichen Träger dieser Reactionen sind, zumal es sich um ganz analoge Vorgänge: Einwirkung von Halogenen, von salpetriger Säure und von Diazoniumsalzen handelt.

---

466. A. Hantzsch: Ueber Nitrosoalkylurethane.

(Eingegangen am 6. November.)

Hr. J. W. Brühl hat vor Kurzem eine gleichbetitelte Notiz[1]) des Inhalts veröffentlicht, dass ich dem »aus Methylurethan durch Nitrosirung erhältlichen Körper ohne ein Wort der Begründung die längst widerlegte Structur $COOC_2H_5.N(CH_3).NO$ ertheilt habe«, — obgleich er »überzeugend nachgewiesen habe, dass die sogen. Nitrosoalkylurethane keinesfalls Nitrosoverbindungen sind, sondern Diazoverbindungen, etwa von der Formel



da die diazoartige Beschaffenheit dieser Körper durch das optische Verhalten zuverlässig festgestellt ist«.

Zunächst ist die obige Nitrosoformel nicht von mir ertheilt worden, sondern bekanntlich allgemein angenommen; ich hatte sie also ebenso wenig zu begründen, wie die allgemeine Ansicht zu begründen ist, dass alle analogen Producte aus Imidokörpern und salpetriger Säure als Nitrosoverbindungen gelten. Diese Annahme ist aber, wie ich zu betonen habe, ebenso wenig »längst widerlegt«, als die gegentheilige Formel des Hrn. Brühl »zuverlässig festgestellt« ist. Für die von ihm aus dem optischen Verhalten abgeleiteten Beweise gilt für den vorliegenden Fall, ebenso wie für viele andere Fälle, ohne jede Vor-

[1]) Diese Berichte 32, 2177.

eingenommenheit die im »Jahrbuch für Chemie« von 1899, S. 5 enthaltene Bemerkung: »Der Verfasser gelangt von seinen spectrischen Constanten aus rückwärts zu Schlüssen, die häufig mit den allgemein angenommenen Structurformeln in directen Widerspruch gerathen.« In solchen Fällen kann man, wieder ganz objectiv, zweierlei schliessen: Entweder mit Hrn. Brühl, einzig auf der Basis des optischen Verhaltens, die aus dem gesammten übrigen Verhalten abgeleiteten Formeln für unrichtig erklären und durch solche ersetzen, die mit dem chemischen Verhalten nicht vereinbar sind, oder umgekehrt an den bisher allgemein acceptirten Principien der Constitutionsbestimmung festhalten und damit die optischen Methoden für wenig geeignet zur Constitutionsbestimmung erachten. — Wenn Hr. Brühl den ersteren Standpunkt einnimmt, so bleibt ihm dies unbenommen; wenn er aber verlangt, dass seine aus dem optischen Verhalten gezogenen Schlüsse als überzeugende Beweise von den Vertretern des letzteren Standpunktes anerkannt und seine dem chemischen Verhalten vielfach widersprechenden Formeln allgemein angenommen werden sollen, so muss hiergegen doch Einspruch erhoben werden. Könnte man doch umgekehrt, wohl mit mehr Recht, es für unzulässig erachten, dass Hr. Brühl wohlbegründete Constitutionsformeln eingehend untersuchter Körperklassen einzig auf Grund seiner Bestimmung ihres Refractionsvermögens durch andere ersetzt und beispielsweise dem Azoxybenzol die Formel

$$C_6H_5.\underset{\ddot{O}}{N}:N.C_6H_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_5.N:\overset{\diagdown\,\diagup}{N}.C_6H_5 \;(O)$$

und dem normalen Diazobenzol die Formel $C_6H_5\!\underset{H}{>}\!N\!<\!\overset{N}{\underset{O}{}}$ ertheilt. Zu welchen Consequenzen der Autor hierbei geführt wird, zeigt sich unter Anderem daraus, dass Salpetersäure die Structurformel HO.O.N:O, Stickoxydul und Stickstoff aber gar keine Structurformel besitzen sollen.

Die oben citirte Notiz Brühl's nöthigt mich zu der Erklärung, dass ich den aus optischen Methoden gezogenen Schlüssen betr. Constitution nicht nur nicht für das Nitrosomethylurethan, sondern überhaupt im Principe nicht beipflichte, und dass ich mich auch ferner an die allgemein üblichen, durch das rein chemische bezw. elektrochemische Verhalten festgestellten Principien der Constitutionsbestimmung und die daraus abgeleiteten Formeln halten werde, deren Fundamente wohl nach allgemeiner Ansicht gut begründet sind.

467. Ernst Täuber: Ueber die Prüfung schwefelhaltiger, organischer Substanzen auf Stickstoff.

(Eingegangen am 14. November; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Für die Prüfung schwefelhaltiger, organischer Substanzen auf Stickstoff hat vor 20 Jahren Oscar Jacobsen[1]) empfohlen, die zu untersuchende Substanz vor dem Erhitzen mit metallischem Kalium mit mindestens ihrem vier- bis fünf-fachen Volumen Eisenpulver zu vermischen.

Der Zusatz des Eisens hat den Zweck, das bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff zunächst entstehende Rhodankalium in Schwefeleisen und Cyankalium zu zerlegen.

Die Jacobsen'sche Methode wird vielfach angewendet und für gut gehalten. Wenigstens sind Zweifel an ihrer Brauchbarkeit, meines Wissens, nie öffentlich ausgesprochen worden.

Ich war daher nicht wenig überrascht, als ich vor mehreren Monaten die Beobachtung machte, dass der Zusatz von Eisen bei der Prüfung organischer Substanzen auf Stickstoff zu den grössten Irrthümern führen kann; er ist aus diesem Grunde, und weil er überdies überflüssig ist, ganz und gar zu verwerfen.

Das pulverförmige Eisen besitzt nämlich bei der Reactionstemperatur eine so kräftige, stickstoffübertragende Wirkung, dass unter den von Jacobsen empfohlenen Bedingungen immer Cyankalium in sehr bemerkenswerther Menge entstehen kann, auch wenn die untersuchte Substanz vollkommen frei von Stickstoff ist. Selbstverständliche Voraussetzung hierfür ist, dass die Substanz bei der Probe Kohlenstoff abscheidet.

Ich wurde zu dieser Beobachtung geführt, als ich eine sehr schwach schwefelhaltige, organische Substanz auf Stickstoff zu prüfen hatte.

Während ich bei der ohne Eisen ausgeführten Probe kaum eine schwache Blaufärbung wahrnehmen konnte, erhielt ich bei der Prüfung unter Zusatz von Eisenpulver einen dicken Niederschlag von Berliner Blau. Es schien unmöglich, dass eine kaum nachweisbare Spur Schwefel einen so beträchtlichen Stickstoffgehalt, wie er durch die zweite Probe angezeigt wurde, maskiren könnte, und ich wurde sofort auf den Gedanken gebracht, dass das Eisen die Reaction hervorgerufen habe.

Diese Vermuthung bestätigte sich, und zwar zeigte sich, dass alle Sorten Eisen qualitativ dieselbe Wirkung ausüben.

Selbst das durch Reduction von reinem Eisenoxyd mittels Wasserstoff hergestellte, reine, jedenfalls stickstofffreie Eisen ruft die Bildung

[1]) Diese Berichte 12, 2318.

von Cyanid beim Erhitzen stickstofffreier Kohlenstoffverbindungen mit Kalium hervor.

In diesem Falle ist die ausschliessliche Provenienz des Stickstoffs aus der Luft zweifellos, während bei Benutzung rohen, an und für sich stickstoffhaltigen Eisens ein Theil des Cyanids dem Eisen entstammen mag.

Verhindert man den Zutritt der Luft zu der glühenden, stickstofffreien Reactionsmischung, die reines Eisen enthält, indem man Wasserstoff über diese leitet, so wird, wie sich voraussehen liess, die Bildung von Cyanid unterdrückt.

Die Menge des entstehenden Cyanids ist natürlich in sehr erheblichem Maasse von der Menge des zugesetzten Eisens und von der Dauer des Erhitzens abhängig, sodass bei Anwendung von sehr wenig Eisen und bei kurzem Erhitzen des Gemisches die Cyanidbildung ausbleiben kann.

Zweifellos hat Jacobsen die letztere Vorsichtsmaassregel, das kurze Erhitzen befolgt, ohne sie als nothwendig zu erkennen und vorzuschreiben. Nur so ist es erklärlich, dass er die Gefahr, welche die Anwendung von Eisen bei der Probe in sich birgt, übersehen konnte.

Andererseits aber liegt in der kurzen Dauer des Erhitzens eine neue Gefahr; denn auch chemisch gebundener Stickstoff wird öfter erst bei längerem, energischem Erhitzen in Cyanid übergeführt, wenn ich auch gern zugeben will, dass die Cyanidbildung aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen in der Regel rascher erfolgt, als wenn die Atmosphäre die ausschliessliche Quelle des Stickstoffs bildet.

Jedenfalls würde man bei Benutzung der Jacobsen'schen Methode nur dann ein sicheres Resultat erhalten, wenn man das Reactionsgemisch lange und kräftig in einem Strome reinen Wasserstoffs glühte.

Man wird auf diese neue Complication um so lieber verzichten, als der Zusatz von Eisen auch bei der Prüfung schwefelhaltiger organischer Stoffe völlig überflüssig ist.

Graebe[1]) hat die Angabe gemacht, dass man die Prüfung schwefelhaltiger Substanzen auf Stickstoff in gewöhnlicher Weise ausführen könne, nur sei eine grössere Menge Kalium zu verwenden, als bei Abwesenheit von Schwefel.

Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe durch eine Reihe von Versuchen ganz ausdrücklich überzeugt und die Methode bei rationeller[2]) Ausführung immer bewährt gefunden.

---

[1]) Diese Berichte 17, 1178.

[2]) Ich verwende ca. 0.02 g Substanz und 0.2 g frisch geschnittenes Kalium, die ich im Reagensrohr unter Schütteln so vorsichtig erwärme, dass das Kalium zunächst nur eben schmilzt und die Substanz möglichst einhüllt.

Ist neben wenig Stickstoff Schwefel in erheblicher Menge vorhanden, so wird das hieraus entstandene Schwefelkalium natürlich das zugefügte Eisenoxyd reduciren und man wird in diesem Falle beim Ansäuern zunächst nicht Berliner Blau, sondern nur eine bläulich-weisse Trübung oder Fällung erhalten. Man kann dann vielleicht in Zweifel gerathen, ob nicht im Wesentlichen nur Schwefel vorliege. Durch Zusatz von Eisenchlorid im Ueberschuss wird dieser Zweifel beseitigt, da dann die Farbe des Niederschlags sofort intensiv blau wird, wenn die Eisencyanverbindung darin enthalten ist. Es liegt also gar kein Bedürfniss vor, die Lassaigne'sche Stickstoffprobe bei schwefelhaltigen Substanzen zu modificiren; denn die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Kalium bei der Probe ist in jedem Falle, auch bei Abwesenheit von Schwefel, zu empfehlen.

Die Beobachtung der kräftig stickstoffübertragenden Wirkung metallischen Eisens legte es nahe, Versuche darüber anzustellen, ob es nicht möglich sei, auf jene Wirkung des Eisens eine technische Methode zur Herstellung von Alkalicyaniden mit Hülfe des Stickstoffs der Luft, unter Ersatz der theuren Alkalimetalle durch ihre Hydroxyde oder Carbonate, zu gründen.

Die Versuche fielen positiv und zum Theil so günstig aus, dass ich die Uebertragbarkeit in's Grosse nicht nur für möglich, sondern sogar für wahrscheinlich hielt. Freilich waren die Resultate ziemlich schwankend, aber es gelang schliesslich doch mit einiger Sicherheit 10 pCt. der verwendeten Soda in Natriumcyanid umzuwandeln; in einigen Fällen stieg die Ausbeute auf mehr als 25 pCt.

Eine genaue Durchsicht der Litteratur zeigte mir nun, dass schon im Jahre 1880 dasselbe Verfahren patentirt worden ist. Die Patente, welche Victor Adler[1]) in Wien gehörten, sind nach 6-jährigem Bestehen fallen gelassen worden, was wohl darauf schliessen lässt, dass grosse technische Schwierigkeiten zu überwinden waren.

Immerhin halte ich es nach meinen eigenen Beobachtungen noch immer für möglich, dass die Methode zu einem concurrenzfähigen, technischen Verfahren ausgebildet werden könnte.

Merkwürdiger Weise habe ich in keinem der bekannteren technischen Lehr- und Hand-Bücher die Adler'schen Patente erwähnt gefunden, während überall von den anderen, weniger aussichtsvollen Bemühungen, den Stickstoff der Luft für die Herstellung von Cyaniden

---

Dann erst erhitze ich das Rohr unter Drehen ganz allmählich weiter und glühe es etwa 2 Minuten kräftig, sodass es in der Regel stark deformirt wird. Zum Ablöschen benutze ich 6—8 ccm Wasser.

Gerade darin, dass das Erhitzen der Substanz mit Kalium zu plötzlich und zu kurze Zeit geschieht, liegt wohl der am häufigsten begangene Fehler.

[1]) D. R.-Patente No. 12351, No. 18945, No. 24334, No. 32334.

nutzbar zu machen, gesprochen wird; und doch ist es eine unbestreitbare Thatsache, dass unter Mitwirkung von fein vertheiltem, metallischem Eisen die Bindung des freien Stickstoffs durch ein Gemisch von Soda oder Potasche mit lockerer Kohle in recht bemerkenswerther Menge gelingt, bei Temperaturen, bei denen ohne Mitwirkung des Eisens unter sonst gleichen Verhältnissen keine Spur von Cyanid gebildet wird.

Unbewusst verwerthet man die stickstoffübertragende Wirkung des Eisens vielleicht schon lange bei der Herstellung des Cyankaliums aus stickstoffhaltigen Abfallproducten.

Man giebt den Eisenzusatz hier in der Absicht, den Schwefel zu binden und dadurch die eisernen Schmelzgefässe zu schonen, erreicht aber wahrscheinlich den Effect, dass wenigstens ein Theil des stets in grossem Procentsatz verloren gehenden Stickstoffs der verarbeiteten Abfallproducte mit Hülfe des Eisens festgehalten und in Cyanid übergeführt wird.

Erwähnen will ich hier noch, dass von anderen Metallen, die ich in dieser Richtung prüfte, keines in ausgesprochener Weise eine ähnliche Wirkung ausübt wie das Eisen. Untersucht wurden: Kupfer, Nickel, Chrom, Wolfram und Magnesium. Am deutlichsten, wenn auch minimal, war eine Wirkung bei Magnesium zu erkennen, dann folgten Wolfram, Chrom und Nickel und endlich Kupfer, das sich bei den angewendeten Temperaturen ganz und gar wirkungslos erwies.

Versuche.

A. Versuche, welche die Unbrauchbarkeit der O. Jacobsen'schen Methode darthun.

In allen Fällen wurden ungefähr 0.02 g Substanz und 0.2 g Kalium verwendet und die Probe zur Controlle zunächst ohne Zusatz und dann unter Zusatz von ungefähr 0.5 g reinem, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff hergestelltem Eisen ausgeführt. In einigen Fällen wurden ausserdem noch Versuche mit kleineren Mengen Eisen angestellt.

Ueberall wurde ohne Eisen keine, mit 0.5 Eisen nach 1—2 Minuten langem Glühen eine kräftige Reaction erhalten, während kleinere Zusätze von Eisen eine der Eisenmenge schätzungsweise ungefähr proportionale Menge von blauem Niederschlag oder Färbung hervorriefen.

Wurde das Glühen nur ganz kurze Zeit, etwa $^1/_4$ Minute, fortgesetzt, so blieb auch bei Gegenwart von Eisen die Reaction bisweilen aus.

Mit vorstehendem Ergebniss wurden folgende Substanzen geprüft:

Milchzucker, Zuckerkohle, Hydrochinon, β-Naphtol, Salicylsäure, Phtalsäureanhydrid, Anthrachinon, naphtalin-α- und -β-sulfosaures Natrium.

Ein wenig abweichend verhielt sich krystallisirtes, methylschwefelsaures Kalium, das mit 0.05 g Eisen noch gar keine, wohl aber mit 0.5 g eine sehr deutliche, aber nicht gerade starke Reaction erkennen liess. Die Ursache hierfür liegt ohne Zweifel darin, dass das Salz wenig Neigung besitzt, unter den Versuchsbedingungen Kohle abzuscheiden.

B. Versuche, welche die Anwendbarkeit der Lassaigne'schen Stickstoffprobe auch bei Anwesenheit von Schwefel darthun.

Auch hier wurde überall ungefähr 0.02 g Substanz und 0.2 g Kalium verwendet und stets eine deutliche, durch Eisenchlorid verstärkbare, in den meisten Fällen direct eine kräftige Stickstoffreaction erhalten.

Es wurden untersucht:

Taurin, Allylsulfocarbamid, Kaliumsulfocyanid, Sulfocarbanilid, Thio-*p*-Toluidin, Benzidinsulfon, Sulfanilsäure, naphthionsaures Natrium, ein Gemenge gleicher Theile Sulfanilsäure und Schwefel, ein Gemenge gleicher Theile naphthionsauren Natriums und Schwefel, Methylenblau, ein Gemenge von 1 Theil 2-Amido-8-oxynaphtalin-6-monosulfosäure und 2 Theilen 1-Oxynaphtalin-4.7-disulfosäure, Sulfophenylsulfanilsäure und endlich eine Anzahl schwefelhaltiger Azo- und Triphenylmethan-Farbstoffe.

In keinem Falle war das Ergebniss zweifelhaft, trotzdem in einigen Fällen Schwefel in ganz unverhältnissmässig grosser Menge sehr kleinen Mengen Stickstoff gegenüberstand.

Die entgegengesetzte Angabe Jacobsen's, die meisten Verbindungen, welche neben Stickstoff Schwefel enthalten, gäben die Lassaigne'sche Stickstoffreaction nicht, ist nur dadurch erklärlich, dass Jacobsen relativ wenig Kalium bei der Probe benutzt hat. In diesem Falle bleibt, wie Graebe (l. c.) gefunden hat, die Reaction in der That bisweilen aus.

Ueber die in sehr grosser Zahl ausgeführten Versuche, welche die praktische Verwerthung der stickstoffübertragenden Wirkung des Eisens für die Darstellung von Alkalicyaniden bezweckten, wird später an anderer Stelle berichtet werden, da die Versuche noch fortgeführt werden sollen.

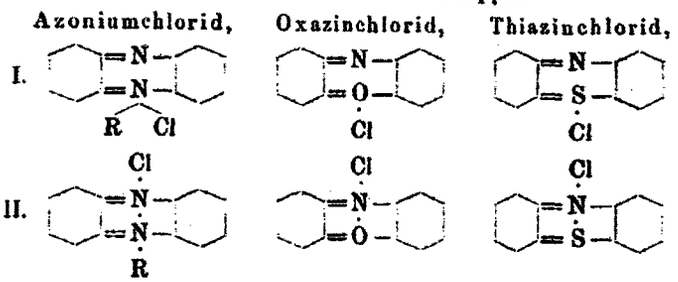
Technolog. Institut der Universität Berlin.

468. Arthur G. Green: Die orthochinoïde Structur von Safranin-, Oxazin- und Thiazin-Farbstoffen.

(Eingegangen am 13. November.)

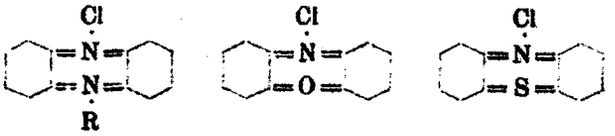
In seiner interessanten Arbeit »Ueber die Constitution der Oxazinfarbstoffe und den vierwerthigen Sauerstoff« (diese Berichte 32, 2601) weist F. Kehrmann auf die weitgehende Analogie der correspondirenden Körper der Azonium-, Oxazin- und Thiazin-Reihe hin, und möchte diese Analogie auch durch Annahme analoger orthochinoïder Formeln für alle drei Körperklassen zum Ausdruck gebracht wissen.

Der Autor hat offenbar die Thatsache übersehen, dass eine ähnliche Ansicht schon vor Jahren von mir vorgebracht ist, als Ausdruck der Resultate, welche mir das Studium der verschiedenen Rückoxydirbarkeit der Leukoverbindungen verschiedener Farbstoffklassen lieferte (Proceedings of the Chemical Society 1892, 195; 1896, 226. Ferner Revue Générale des Matières Colorantes 1897, [I], 269, wo jedoch viele der Formeln leider verdruckt sind). Auch ich hielt die Vierwerthigkeit des Schwefel- und Sauerstoff-Atoms im mittleren Ring für wahrscheinlich, und brachte hierfür Gründe. Zu der Zeit, in welcher ich diese Ansichten äusserte, waren die werthvollen Arbeiten von Kehrmann noch nicht erschienen; nicht nur für die Oxazine und Thiazine, sondern auch für die Safranine galt noch die parachinoïde Formel. Bei der Discussion der verschiedenen Möglichkeiten, eine orthochinoïde Formel abzuleiten, blieb ich schliesslich damals bei derjenigen stehen, in welcher das Chlor mit dem Stickstoff und nicht mit dem Sauerstoff oder Schwefel in Bindung tritt, und zwar hauptsächlich, weil dies weniger gegen allgemein übliche Ideen verstösst, als die jetzige Kehrmann'sche Annahme. Ich bin geneigt, bei dieser Ansicht auch jetzt noch zu verharren. Folgendes Schema zeigt die respectiven Formeln für die drei Gruppen:



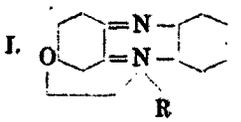
Die Formeln II stimmen zwar mit den jetzt für Safranin gebräuchlichen nicht überein, harmoniren aber besser mit den üblichen Ansichten über die grössere Basicität des Stickstoffatoms im Vergleich zum Sauerstoff oder Schwefel. Man sollte jedoch nicht ausser Acht

lassen, dass für die Azonium-, Oxazin- und Thiazin-Körper auch noch eine doppelte orthochinoïde Structur möglich ist:

III. 

Die von Kehrmann (diese Berichte 31, 977) beobachtete Erscheinung, dass gewisse Azoniumverbindungen die Aminreste in beiden Kernen aufnehmen können, spricht wohl sehr zu Gunsten letzterer Hypothese, die ausserdem die Annahme einer Umlagerung der chinoïden Bindungen unnöthig macht.

Die Formulirung der Safranin- und Rosindulin-Verbindungen nach Schema II oder III würde die bekannten Bildungsweisen und das Verhalten dieser Körper recht gut erklären und hätte ausserdem den Vortheil vor Formel I, dass darnach Rosindone, Safranone und ähnliche Anhydride als Para-Anhydroverbindungen erscheinen, während die Kehrmann'sche Formel die weniger wahrscheinliche Annahme eines Meta-Anhydrokörpers nöthig macht.

I. 

II. 

III. 

Clayton, Manchester.

469. Wilhelm Traube und H. Lorenz: Ueber Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate des Diacetonamins[1]).

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. November.)

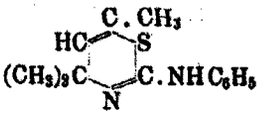
Phenylsenföl verbindet sich, wie der Eine von uns vor längerer Zeit mittheilte[2]), mit Diacetonamin zu dem Diacetonphenylthioharnstoff, $HS.C(NH.C_6H_5):N.C(CH_3)_2.CH_2.COCH_3$, der seinerseits beim Behandeln mit Mineralsäuren ein Molekül Wasser

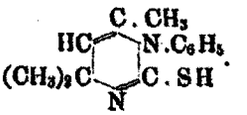
[1]) Vergl. H. W. F. Lorenz: Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins. Inaug.-Dissertation, Berlin 1897.

[2]) Diese Berichte 27, 277.

abspaltet und in eine ringförmig constituirte Verbindung, den Anhydro-Diacetonphenylthioharnstoff, übergeht.

Bezüglich der Entstehung dieses Letzteren konnte es zweifelhaft sein, ob bei der Wasserabspaltung, ausser der Carbonylgruppe, die SH- oder die NH-Gruppe des Thioharnstoffes betheiligt sei, welche der beiden nachstehenden Formeln demnach der Anhydroverbindung zukäme:

I. 

II. 

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir den schon erwähnten Phenylthioharnstoff, sowie die entsprechende Allylverbindung etwas eingehender untersucht.

Waren die Condensationsproducte nach der ersten der oben gegebenen Formeln constituirt, nach der sie sich als Derivate der Penthiazolins darstellen, so mussten sie unbedingt den Charakter von Basen besitzen, da die Penthiazoline schon an und für sich basisch sind und hier überdies noch der verstärkende Einfluss der Amidogruppe in der Seitenkette hinzukäme.

Die Anhydrodiacetonthioharnstoffe zeigen indessen durchaus keinerlei basische Eigenschaften; sie verhalten sich im Gegentheil wie schwache Säuren, indem es gelingt, aus ihnen beständige Metallverbindungen zu gewinnen.

Diese Thatsache lässt sich gut nur unter Zugrundelegung der zweiten Formel erklären, nach der die in Rede stehenden Körper als Mercaptane hydrirter Pyrimidine anzusehen sind.

Der basische Charakter des Pyrimidinringes erscheint hier durch die Anwesenheit einer Hydrosulfürgruppe verdeckt, was damit übereinstimmt, dass nach Pinner auch die Oxypyrimidine nur noch schwache Basen sind.

Methylirt man die Pyrimidinsulfhydrate, so erhält man flüchtige, widrig riechende Oele, die als Sulfide zu betrachten sind und die im Gegensatz zu den Ausgangskörpern starke Basen sind.

Nach der Ueberführung der SH- in die neutrale SCH_3-Gruppe treten die basischen Eigenschaften des Pyrimidinringes wieder hervor.

Um die Pyrimidinformel für die Anhydrodiacetonthiocarbamide noch weiterhin zu erweisen, haben wir versucht, den Schwefel aus den Verbindungen herauszuspalten und zwar durch Behandlung mit Quecksilberoxyd oder alkalischer Bleilösung, sowie durch Oxydation mit Brom, Salpetersäure u. s. w.

Die Versuche verliefen indessen sämmtlich resultatlos, da die angewandten Reagentien auf die Thioharnstoffe entweder nicht einwirkten oder sie total zersetzten.

Der Diacetonphenylthioharnstoff wurde wie früher durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Diacetonamin und Phenylsenföl, mit oder ohne Aether als Verdünnungsmittel, bereitet. Erwärmt man die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Substanz mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung, so wird sie in ein Oxim übergeführt, das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels als ein beim Versetzen mit Wasser rasch erstarrendes Oel zurückbleibt. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz besitzt den Schmp. 152—153°.

0.2400 g Sbst.: 0.5165 g CO_2, 0.1574 g H_2O.
0.1834 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 761 mm).
0.2448 g Sbst.: 0.2200 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{19}N_3SO$. Ber. C 58.87, H 7.17, N 15.84, S 12.07.
Gef. » 58.69, » 7.22, » 15.49, » 12.34.

Das Phenylhydrazon des Ketonthioharnstoffes erhält man durch Erwärmen des Letzteren mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin als zuerst gelbliche, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos werdende Krystalle, die bei 169° schmelzen.

0.2300 g Sbst.: 0.5664 g CO_2, 0.1474 g H_2O.
0.2894 g Sbst.: 41.6 ccm N (19°, 751 mm).
0.1621 Sbst.: 0.1122 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{21}N_4S$. Ber. C 67.05, H 7.06, N 16.47, S 9.41.
Gef. » 67.04, » 7.12, » 16.32, » 9.64.

Anhydro-diacetonphenylthioharnstoff, Trimethyl-phenyl-Dihydropyrimidylmercaptan, $C_{13}H_{16}N_2S$.

Versetzt man die heisse, wässrige Lösung des Diacetonphenylthioharnstoffes mit einer auch nur sehr geringen Menge einer starken Säure, so fällt, wie schon früher angegeben wurde, die in Wasser fast unlösliche Anhydroverbindung aus, die nach den oben gegebenen Auseinandersetzungen als Pyrimidinabkömmling anzusehen ist.

Löst man diesen Körper in Alkohol und fügt alkoholische Silbernitratlösung und dann alkoholisches Ammoniak im Ueberschuss zu, so erhält man einen hellgrauen, krystallinischen Niederschlag, der in Alkohol und auch in Wasser kaum löslich ist. Säuren zersetzen ihn unter Abscheidung des Thioharnstoffes.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 31.50 pCt. Ag, während sich für $C_{13}H_{16}N_2SAg$ 31.85 pCt. Ag berechnen. Es ist also ein Wasserstoffatom des cyclischen Sulfocarbamids, jedenfalls das am Schwefel haftende, durch Silber vertreten.

Der Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff addirt leicht ein Molekül Jodmethyl, wenn man ihn in alkoholischer Lösung mit diesem eine Zeit lang stehen lässt.

Verdampft man schliesslich das Lösungsmittel, so hinterbleibt das jodwasserstoffsaure Salz einer Base, die als Trimethyl-phenyl-Dihydropyrimidyl-methylsulfid bezeichnet werden kann. Durch

Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Salz in glänzenden Krystallen, die an der Luft sich allmählich gelb färben. Dieselben lösen sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser; von Alkohol werden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge aufgenommen.

0.2189 g Sbst.: 0.3555 g CO_2, 0.1087 g H_2O.
0.2092 g Sbst.: 0.3433 g CO_2, 0.1042 g H_2O.
0.2690 g Sbst.: 18 ccm N (30°, 759 mm).
0.3150 g Sbst.: 0.2004 g AgJ.

$C_{14}H_{19}N_2SJ$. Ber. C 44.91, H 5.08, N 7.48, J 33.90.
Gef. » 44.30, 44.74, » 5.15, 5.53, » 7.83, » 34.39.

Diacetonallylthioharnstoff, $C_{10}H_{18}N_2OS$.

Der durch Vereinigung von Diacetonamin mit Allylsenföl gewonnene Thioharnstoff ist schwer löslich in Aether, sowie Wasser und kaltem Alkohol. Er wird am besten aus diesem letzteren Lösungsmittel umkrystallisirt, das ihn in der Wärme reichlich aufnimmt. Der Körper schmilzt im Zustande der Reinheit bei 138°.

0.2005 g Sbst.: 0.4113 g CO_2, 0.1529 g H_2O.
0.2042 g Sbst.: 24 ccm N (22°, 760 mm).
0.2017 g Sbst.: 0.2214 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{18}N_2OS$. Ber. C 56.07, H 8.41, N 13.13, S 14.95.
Gef. » 55.94, » 8.47, » 13.28, » 15.07.

Das Phenylhydrazon des Körpers, durch Erwärmen desselben mit essigsaurem Phenylhydrazin erhalten, zeigt den Schmp. 122°.

0.2084 g Sbst.: 0.4832 g CO_2, 0.1491 g H_2O.
0.2012 g Sbst.: 32.8 ccm N (26°, 758.5 mm).
0.2400 g Sbst.: 0.1813 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{24}N_4S$. Ber. C 63.15, H 7.88, N 18.42, S 10.52.
Gef. » 63.24, » 7.95, » 18.05, » 10.35.

Zur Ueberführung in das Pyrimidinderivat wurde der Thioharnstoff fein gepulvert in heissem Wasser, in welchem er, wie erwähnt, nur schwer löslich ist, suspendirt und ein Tropfen Schwefelsäure zugegeben. Nach kurzer Zeit ist die Umwandlung in die in Wasser noch schwerer lösliche cyclische Verbindung vollendet.

Man kann diese letztere auch dadurch erhalten, dass man den Diacetonallylthioharnstoff vorsichtig so lange einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, als noch Gasblasen von Wasserdampf aus der Schmelze entweichen.

Zum Umkrystallisiren des Anhydrokörpers eignet sich am besten Alkohol; es resultiren glänzende, bei 130° schmelzende Krystalle.

0.2204 g Sbst.: 0.4942 g CO_2, 0.1643 g H_2O.
0.1932 g Sbst.: 24.6 ccm N (24°, 757 mm).
0.2430 g Sbst.: 0.2919 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{16}N_2S$. Ber. C 61.22, H 8.16, N 14.28, S 16.32.
Gef. » 61.11, » 8.23, » 14.22, » 16.49.

Das Silbersalz wird wie die entsprechende Phenylverbindung erhalten, indem man zu einer alkoholischen Lösung des Harnstoffs alkoholisches Silbernitrat und Ammoniak hinzufügt. Es gleicht jener V erbindung vollständig auch in seinen Eigenschaften.

0.2099 g Sbst.: 17 ccm N (23°, 757 mm).
0.2778 g Sbst.: 0.1296 g AgCl.
0.4014 g Sbst.: 0.1872 g AgCl.
0.2098 g Sbst.: 0.3388 g AgCl.

$C_{10}H_{15}N_2SAg$. Ber. N 9.24, Ag 35.61.
Gef. » 9.46, » 35.11, 35.09, 35.14.

Um das Mercaptan in das Methylsulfid überzuführen, kann man entweder ersteres mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung längere Zeit stehen lassen, wobei das Jodhydrat des Sulfids resultirt; oder aber man kocht den Schwefelkörper kurze Zeit mit dem Alkyljodid unter Zusatz der erforderlichen Menge Natriumäthylat. In letzterem Falle erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols das freie Sulfid als ein Oel von stark basischen Eigenschaften, welches schwerer ist, als Wasser und durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten werden kann.

Die Base, das Trimethyl-allyl-Dihydropyrimidylmethylsulfid, ging bei einem Druck von 580 mm bei 159° ohne Zersetzung über.

0.1920 g Sbst.: 0.4416 g CO_2, 0.1522 g H_2O.
0.2347 g Sbst.: 28.8 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{11}H_{18}N_2S$. Ber. C 62.85, H 8.57, N 13.33.
Gef. » 62.72, » 8.80, » 13.60.

Löst man die schwefelhaltige Base in überschüssiger Salzsäure und fügt Platinchlorid hinzu, so erhält man orangegelbe Krystalle eines Doppelsalzes.

Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab:

0.1187 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 762 mm).
0.1841 g Sbst.: 0.0432 g Pt.

$(C_{11}H_{18}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Ber. N 6.77, Pt 23.45.
Gef. » 6.52, » 23.42.

Ist nach den vorstehend beschriebenen Versuchen die Pyrimidinformel diejenige, welche die Eigenschaften der Anhydrodiacetonthioharnstoffe am besten zum Ausdruck bringt, so erscheint von vornherein eine analoge Formel: $\begin{matrix} NH—C(CH_3)_2 \\ CO \quad CH \\ NH—C.CH_3 \end{matrix}$ auch für die aus dem cyansauren Diacetonamin entstehende und als Anhydrodiaceton-

harnstoff früher bereits beschriebene [1]), cyclische Verbindung als die allein berechtigte.

Das Anhydrodiacetoncarbamid besitzt hiernach in seiner Constitution eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Methyluracil von R. Behrend.

Wie dieses und wie andere derartige, ringförmig constituirte Harnstoffe lässt sich auch der aus dem Diacetonamin gewonnene direct nitriren.

Trinitro-anhydrodiacetonharnstoff.

Zur Ausführung des Versuches trägt man ungefähr 5 g des Anhydrodiacetonharnstoffes fein gepulvert in ein Gemisch von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm rauchender Salpetersäure ein, indem man für gute Kühlung des Nitrirungsgemisches sorgt. Der Harnstoff löst sich dann fast ohne Gasentwickelung auf, und es entsteht eine dunkel gefärbte Flüssigkeit. Man erhitzt diese nun, am besten in einem Becherglas, unter beständigem Umschwenken auf einem Drahtnetz über freier Flamme bis zum Eintritt einer gelinden Gasentwickelung. Dann entfernt man das Glas mit der Flüssigkeit von der Flamme und lässt die Reaction, die von einer sich rasch steigernden, schliesslich stürmischen Entwickelung rother Dämpfe begleitet ist, sich von selbst vollenden.

Nach dem Abkühlen versetzt man die Flüssigkeit mit ungefähr dem dreifachen Volumen Wasser, wodurch das Nitroproduct als gelbweisser krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wird.

Der Körper wird am besten aus Methylalkohol umkrystallisirt und so in fast farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen wie Schiessbaumwolle abbrennen.

0.2570 g Sbst.: 0.2879 g CO_2, 0.0805 g H_2O.
0.2203 g Sbst.: 0.2497 g CO_2, 0.0705 g H_2O.
0.2086 g Sbst.: 0.2362 g CO_2, 0.0690 g H_2O.
0.1876 g Sbst.: 41.2 ccm N (18°, 754 mm).
0.1405 g Sbst.: 31 ccm N (20°, 759 mm).

$C_7H_9N_2O(NO_2)_3$. Ber. C 30.54, H 3.27, N 25.45,
Gef. » 30.50, 30.91, 30.88, » 3.57, 3.57, 3.67, » 25.17, 25.25.

Wie sich aus diesen Zahlen ergiebt, sind in dem Anhydrodiacetonharnstoff an Stelle von drei Wasserstoffatomen drei Nitrogruppen getreten.

An welcher Stelle diese Substitution erfolgt, bleibt unentschieden. Es ist sowohl eine Nitrirung am Kohlenstoff wie am Stickstoff denkbar.

Der Trinitrokörper ist in kaltem Methyl- und Aethyl-Alkohol schwer löslich, Wasser nimmt ihn in der Kälte nur wenig auf, beim Kochen damit tritt allmählich Zersetzung ein.

[1]) Diese Berichte **27**, 277.

Er ist eine starke zweibasische Säure, die sich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelgelber Farbe auflöst.

Fügt man zu einer Lösung des Körpers in Ammoniak eine Lösung von Baryumchlorid, so fällt nach kurzer Zeit ein voluminöser Niederschlag von gelblich-rothen Nadeln, das Baryumsalz des Nitrokörpers, aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man die Verbindung rein; sie enthält drei Moleküle Krystallwasser, die ohne Zersetzung der Substanz nicht auszutreiben sind.

0.2170 g Sbst.: 0.1246 g CO_2, 0.0621 g H_2O.
0.3089 g Sbst.: 0.2097 g CO_2, 0.0795 g H_2O.
0.1325 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 762 mm).
0.1726 g Sbst.: 22.6 ccm N (20°, 768 mm).
0.2275 g Sbst.: 0.1160 g $BaSO_4$.
0.2098 g Sbst.: 0.1076 g $BaSO_4$.
0.2212 g Sbst.: 0.1112 g $BaSO_4$.

$C_7H_7N_2O(NO_2)_3Ba + 3H_2O$.

Ber. C 18.10, H 2.80, N 15.06, Ba 29.58.
Gef. » 18.48, » 2.86, » 15.07, 15.06, » 29.71, 29.81, 29.24.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, doch trübt sich eine solche Lösung beim Kochen allmählich, wahrscheinlich unter Abscheidung von Baryumcarbonat. Beim Umkrystallisiren darf deshalb das Salz nicht allzulange in der heissen Lösung gehalten werden.

Getrocknet stellt das Salz voluminöse, feurig-rothgelbe Nadeln dar, die beim Erhitzen heftig explodiren. Das Silbersalz des Trinitro-anhydrodiacetonharnstoffs erhält man als braune Krystalle, die in der Hitze noch stärker detoniren, als das Baryumsalz.

Kocht man den Tri-nitro-anhydrodiacetonharnstoff mit wenig Wasser längere Zeit am Rückflusskühler, so löst er sich unter Gasentwickelung auf. Dampft man die so entstandene Flüssigkeit vorsichtig, am besten im Vacuum, ein, so krystallisirt ein neuer Körper aus. Derselbe zeigt keine explosiven Eigenschaften mehr.

Er wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in fast farblosen, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 214° erhalten.

Die Analyse giebt auf die Formel $C_6H_9N_3O_4$ stimmende Zahlen.

0.2257 g Sbst.: 0.3210 g CO_2, 0.0981 g H_2O.
0.1538 g Sbst.: 30.5 ccm N (22°, 754 mm).

$C_6H_9N_3O_4$. Ber. C 38.50, H 4.81, N 22.46.
Gef. » 38.74, » 4.84, » 22.28.

Die Verbindung ist eine einbasische Säure, deren in Wasser ziemlich schwer lösliches Baryumsalz die Zusammensetzung $(C_6H_8N_3O_4)_2Ba + 2H_2O$ zeigt.

0.3078 g Sbst.: 0.3008 g CO_2, 0.1090 g H_2O.
0.1676 g Sbst.: 23 ccm N (19°, 759 mm).
0.2322 g Sbst.: 0.0981 g $BaSO_4$.

$(C_6H_8N_2O_4)_2$, Ba + $2H_2O$. Ber. C 26.42, H 3.67, N 15.41, Ba 25.14.
Gef. » 26.54, » 3.92, » 15.39, » 24.82.

Eine Stickstoffbestimmung des durch Erhitzen vom Krystallwasser befreiten Salzes ergab einen Gehalt von 16.49 pCt. Stickstoff, während sich 16.50 pCt. Stickstoff dafür berechnet.

---

470. Wilhelm Traube und Rudolf Schwarz: Ueber die Einwirkung von Amidinen auf Mesityloxyd und Phoron[1]).

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

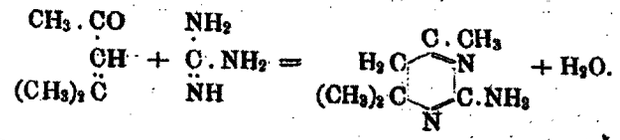
(Eingegangen am 13. November.)

Den von W. Traube[2]) dargestellten cyclischen Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivaten des Diacetonamins analoge Guanidine mussten voraussichtlich durch Combination von Diacetonamin mit Cyanamid oder dessen Substitutionsproducten zu gewinnen sein.

Noch einfacher aber erschien es, für diesen Zweck Guanidin mit Mesityloxyd in Reaction treten zu lassen.

Es war hierbei zu erwarten, dass die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes in ähnlicher Weise erfolgen würde, wie nach den Untersuchungen von E. Fischer und Knoevenagel[3]) der fünfgliedrige Pyrazolinring entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mesityloxyd.

In der That reagirt auch Guanidin energisch mit dem Keton, und es bildet sich ein sauerstofffreier Körper, dessen Entstehung wohl nur durch folgende Gleichung interpretirt werden kann:



Das entstehende cyclische Guanidin, das Anhydrodiacetonguanidin, ist demnach ein Derivat des Pyrimidins und zwar Trimethyl-amino-dihydropyrimidin.

---

[1]) Vergl. R. Schwarz: Ueber die Synthese einiger Pyrimidinderivate. Inaugural-Dissertation, Berlin 1899.

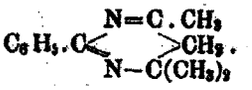
[2]) Diese Berichte 27, 277. [3]) Ann. d. Chem. 239, 194.

Bringt man nicht freies Guanidin direct mit Mesityloxyd zusammen, sondern giebt das Keton zu einer mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat versetzten alkoholischen Guanidinrhodanatlösung[1]), so bildet sich nur ein Additionsproduct, das Diacetonguanidin,

$$NH_2 . C(:NH) . NH . C(CH_3)_2 . CH_2 . CO . CH_3,$$

indem sich die Base an das Mesityloxyd anlagert in ähnlicher Weise wie Ammoniak, welches mit jenem bekanntlich das Diacetonamin bildet[2]).

In ganz ähnlicher Weise wie Guanidin wirken auch andere Amidine, z. B. Benzamidin auf Mesityloxyd ein, unter Bildung eines Trimethyl-phenyl-dihydropyrimidins:



Wir haben weiterhin versucht, auch andere ungesättigte Ketone, sowie auch Aldehyde, wie Benzalaceton, Acroleïn, Zimmtaldehyd[3]), durch Guanidin oder Benzamidin in Pyrimidine überzuführen.

Diese Verbindungen wirken auch sämmtlich, zum Theil sehr energisch, auf die Basen ein, es gelang aber nicht, krystallisirende Reactionsproducte zu fassen.

Nur bei Anwendung des dem Mesityloxyd so nahe stehenden Phorons konnten die bei der Einwirkung der genannten Amidine sich bildenden Basen rein gewonnen werden.

Vom Benzamidin lagern sich zwei Moleküle an das Phoron an unter Bildung eines Körpers $C_{38}H_{30}N_4O$ vom Typus des Heintz'schen Triacetondiamins, den wir als Triacetondibenzamidin bezeichnen.

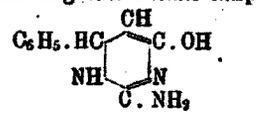
Die Verbindung entsteht hier in analoger Weise wie das Triacetondihydroxylamin von Harries und Lehmann[4]) durch Anlage-

---

[1]) Eine solche Lösung wirkt, wie Michael (Americ. Chem. Journ. 9, 219) gezeigt hat, in vielen Fällen wie eine alkoholische Lösung von freiem Guanidin.

[2]) Sokoloff und Latschinoff, diese Berichte 7, 1387.

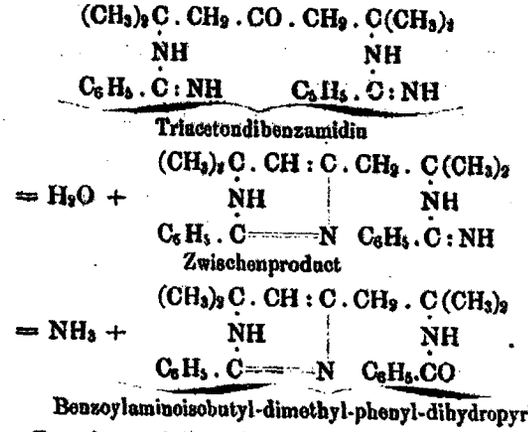
[3]) Neuerdings hat Hr. E. Koehler auf meine Veranlassung die Einwirkung von Guanidin auf Zimmtsäureester untersucht und gefunden, dass hierbei unter Alkoholabspaltung eine schön krystallisirende, in Wasser schwer lösliche Base der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_3O$ entsteht, die wahrscheinlich ringförmig constituirt ist und folgender Formel entspricht:



[4]) Diese Berichte 30, 2726.

rung zweier Moleküle der angewandten Base an die beiden doppelten Bindungen des Phorons.

Erhitzt man das Triacetondibenzamidin, so spaltet sich Ammoniak ab, und es entsteht ein Körper der Zusammensetzung $C_{28}H_{27}N_3O$. Die Reaction verläuft offenbar in zwei Phasen, indem zunächst aus dem Triacetondibenzamidin ein Molekül Wasser sich abspaltet unter Bildung eines Pyrimidinringes. Das auftretende Wasser wirkt bei der erhöhten Temperatur jedoch gleich weiter ein und führt die eine nach der Ringschliessung noch verbleibende Benzamidingruppe in den Benzamidrest über:



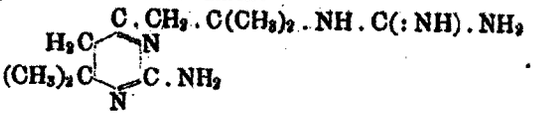
Triacetondibenzamidin

Zwischenproduct

Benzoylaminoisobutyl-dimethyl-phenyl-dihydropyrimidin.

Bei der Reaction zwischen Guanidin und Phoron treten zwei Moleküle des ersteren mit einem Phoronmolekül in Wechselwirkung unter Austritt eines Moleküls Wasser.

Wir nehmen an, dass sich zunächst ein Triacetondiguanidin bildet, das dann unter Ringschliessung und Austritt eines Moleküls Wasser in das Anhydrotriacetondiguanidin übergeht. Letzterem dürfte folgende Formel zukommen:



Trimethyl-amino-dihydropyrimidin.

Freies Guanidin wird in einem Kolben mit weniger, als der molekularen Menge Mesityloxyd versetzt, das Gemisch gut durchgeschüttelt und der Kolben mehrmals ins kochende Wasserbad getaucht. Schon nach einigen Minuten tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die von einer starken Wärmeentwickelung begleitet ist. Die beiden zunächst sich nicht mischenden Substanzen vereinigen sich, es entweicht eine grosse Menge Wasserdampf, neben wenig Ammoniak, und der Kolben-

inhalt gesteht zu einem Brei sehr schöner, etwas röthlich gefärbter Krystalle. Zur Vervollständigung der Reaction erhitzt man noch etwa eine Stunde im Wasserbad und lässt die Masse erkalten; hierauf presst man sie ab und trocknet sie auf Thon im Exsiccator über Natronkalk. Die Substanz wird dann ein- bis zwei-mal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

Durch diese Operationen, die alle in Folge der Eigenschaft des Pyrimidins, Kohlensäure aus der Luft zu absorbiren, sehr rasch durchgeführt werden müssen, erhält man einen völlig weissen, in glänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper. Erkaltet die Lösung langsam, so entstehen schöne, grosse, sternförmig angeordnete Krystalle. Dieselben schmelzen bei 145° ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Die Ausbeuten sind, auf Mesityloxyd berechnet, sehr gut und erreichen 85—91 pCt. der theoretisch möglichen. Die Verbindung ist im Vacuum sublimirbar: man erhält dabei lange, fächerförmige Nadeln; bei etwa 10 mm Druck siedet die Base bei 210° unter nur geringer Zersetzung; das Destillat erstarrt zu einer weissen, glänzenden Krystallmasse.

Die Analysenresultate werden durch kleine, stets anhaftende Mengen Kohlensäure stark beeinflusst.

0.1495 g Sbst.: 0.3291 g CO_2, 0.1285 g H_2O.
0.1634 g Sbst.: 0.3586 g CO_2, 0.1403 g H_2O.
0.1283 g Sbst.: 32.6 ccm N (17.5°, 774.5 mm).
0.1368 g Sbst.: 35.4 ccm N (18°, 759.5 mm).

$C_7H_{13}N_3$. Ber. C 60.43, H 9.35, N 30.22.
Gef. » 60.03, 59.85, » 9.55, 9.53, » 29.89, 29.84.

Die Base ist in kaltem, besonders aber in heissem Wasser, warmem Alkohol, Benzol sehr leicht löslich; kalter Alkohol löst sie wenig, in Aether ist sie unlöslich. Verdünnte Säuren lösen sie leicht auf; da die Substanz stark basische Eigenschaften besitzt, so wird sie aus der Lösung ihrer Salze nicht durch Ammoniak, sondern erst durch kaustische Alkalien gefällt.

Die salzsaure Lösung scheidet bei starker Concentration in der Kälte ein weisses, krystallisirtes Salz ab, das ungemein hygroskopisch ist und dessen Lösung die Haut intensiv röthet.

Wässrige Oxalsäurelösung giebt ein farbloses, bei 238° schmelzendes Oxalat, Kaliumdichromat ein gelbroth gefärbtes Salz.

Die alkoholische Lösung der Base liefert, in der Wärme mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, ein gelbes Pikrat, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen Nädelchen vom Schmp. 246° erhalten wurde.

0.1652 g Sbst.: 0.2565 CO_2, 0.0684 H_2O.
0.1550 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_7H_{13}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 42.39, H 4.35, N. 22.82.
Gef. » 42.34, » 4.60, » 22.68.

Die concentrirte, salzsaure Lösung des Guanidins wird durch Platinchloridlösung gefällt; es entsteht ein kleinkrystallisirtes, gelbes Salz, das in heissem Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich ist. Zur Reinigung wurde es einige Male mit Alkohol ausgekocht und besass nachher den Schmp. 176—177°.

0.1810 g Sbst.: 20.8 ccm N (25°, 761.5 mm).

0.1766 g Sbst.: 0.0495 g Pt.

$(C_7H_{13}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. N 12.22, Pt 28.23.

Gef. » 12.41, » 28.08.

Auch beim längeren Stehen mit $HgCl_2$-Lösung erhält man ein in schönen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das bei 184° schmilzt.

Den Analysen des Platindoppelsalzes und des Pikrates zu Folge ist das Trimethylaminodihydropyrimidin eine einsäurige Base. Dieselbe ist im Stande, 6 Atome Brom zu fixiren.

Eine Lösung von ca. 1½ g Substanz in der 3-fachen Menge Eisessig wurde mit einer mehr als 3 Molekülen entsprechenden Lösung von Brom in wenig Eisessig langsam versetzt: es trat gleich ziemlich bedeutende Wärmeentwickelung auf, und in untergeordnetem Maasse war Gasentwickelung und Auftreten von Bromwasserstoff zu beobachten. Man thut gut, die Lösung durch kaltes Wasser zu kühlen, sodass sie etwa auf Zimmertemperatur bleibt. Hierauf lässt man das geschlossene Gefäss mehrere Stunden stehen und verdünnt vorsichtig mit Wasser, so lange noch eine Zunahme des öligen Niederschlags wahrnehmbar ist.

Man erwärmt hierauf einige Zeit, giesst die wässrige Lösung von dem Oele ab, versetzt mit neuem Wasser, erwärmt nochmals und wiederholt dieses Verfahren, bis sich schliesslich Alles gelöst hat. Die Lösungen lässt man hierauf langsam erkalten; sie scheiden, insbesondere beim Reiben mit dem Glasstab, einen prachtvoll purpurroth gefärbten, in schönen, vierseitigen Prismen krystallisirenden Körper ab. Derselbe sintert bei 108° und schmilzt bei 113°. Krystallisirt man ihn aus heissem Wasser um, so erhält man beim langsamen Erkalten schöne, lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln, die zwar ebenfalls bei 108° sintern, aber erst bei 137° schmelzen. Bei nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser findet eine durchgreifende Zersetzung statt. Bei der Darstellung des Körpers muss unbedingt ein Ueberschuss der 6 Atomen Brom entsprechenden Menge genommen werden, anderenfalls scheidet sich beim Versetzen mit Wasser überhaupt nichts aus. Das rothe Product ist gegen verdünnte Säuren, concentrirte Alkalien in der Kälte beständig, nicht aber gegen concentrirtes alkoholisches Ammoniak und schweflige Säure; in der Wärme spaltet sich Brom ab, unter Bildung des schön krystallisirten, gelblich-weissen Körpers vom Schmp. 137°.

Die Substanz wurde zur Analyse über Kalk getrocknet; doch haftet dem rothen Bromkörper noch nach tagelangem Stehen im Exsiccator der Geruch nach Brom an. Die Analyse ergab, dass das rothe und gelbe Product identisch sind, nur muss im Ersteren noch freies Brom lose gebunden sein.

Analyse I. (Des rothen Productes.)

0.2037 g Sbst.: 0.1006 g CO_2, 0.0386 g H_2O.
0.1468 g Sbst.: 8.8 ccm N (23°, 754 mm).
0.1211 g Sbst.: 0.2294 g AgBr.

Analyse II. (Des gelben Productes.)

0.1985 g Sbst.: 0.1006 g CO_2, 0.0355 g H_2O.
0.1329 g Sbst.: 8.1 ccm N (25°, 760 mm).
0.1407 g Sbst.: 0.2550 g AgBr.

$C_7H_{14}N_3Br_3$. Ber. C 13.57, H 2.10, N 6.78, Br 77.54,
Gef. » 13.47, 13.80, » 2.10, 1.95, » 6.70, 6.80, » 80.25, 77.23.

Zur Acetylirung wurde das Trimethylaminodihydropyrimidin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, in welchem die Base sich rasch löst, etwa 1½ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung giebt weder beim Verdünnen mit Wasser noch beim Uebersättigen mit Ammoniak oder Alkali einen Niederschlag. Daher wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Erhitzen auf dem Wasserbade verjagt, wobei ein dicker, öliger Rückstand hinterblieb, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war; derselbe besitzt noch basische Eigenschaften und ist in Säuren sehr leicht löslich. Die salzsaure Lösung desselben giebt mit einer Platinchlorid-Lösung einen in sternförmig gruppirten Blättchen krystallisirenden Niederschlag, der nur in kleinen Mengen aus heissem Wasser umkrystallisirt werden konnte; beim Umkrystallisiren grösserer Portionen fand jedesmal Zersetzung der Substanz statt. Das gereinigte Product ist hellgelb gefärbt und schmilzt bei 181—182°.

0.2071 g Sbst.: 0.2141 g CO_2, 0.0792 g H_2O.
0.1361 g Sbst.: 0.0343 g Pt.

$(C_7H_{15}N_3O.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 28.01, H 4.15, Pt 25.16.
Gef. » 28.19, » 4.25, » 25.20.

Diacetonguanidin.

Eine absolut alkoholische Lösung des Guanidinrhodanates wird mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Mesityloxyd versetzt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand im Oelbad 2—3 Stunden auf 120° erhitzt; nach dem Erkalten versetzt man den rothbraun gefärbten Kolbeninhalt mit wenig kaltem Wasser, wodurch das leicht lösliche Natriumrhodanat ausgelaugt wird.

Der danach verbleibende Rückstand löst sich in heissem Wasser sehr leicht auf und scheidet sich beim Erkalten fast immer wieder als halbfeste, nicht krystallinische Masse aus. Auch die Auflösung

der Base in verdünnten Säuren und Ausfällen mit Alkali führt zu einem amorphen Körper.

Nur ein Mal gelang es bei Anwendung von wenig Wasser, die Substanz in krystallisirtem Zustande, als feine Nädelchen, zu erhalten.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 163°; die Ausbeute an ungereinigtem Product betrug etwa 80 pCt. der berechneten.

0.1333 g Sbst.: 30.3 ccm N (18°, 768 mm).

$C_7H_{15}N_3O$. Ber. N 26.75. Gef. N 26.55.

Sehr leicht zu erhalten ist das schön krystallisirende Acetylderivat des Diacetonguanidins. Man erhitzt zu diesem Zwecke die ungereinigte Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa zwei Stunden lang. Hierauf verdünnt man mit Wasser und versetzt mit überschüssigem Ammoniak; dabei fällt ein krystallinisches, farbloses Product aus, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, büschelförmig angeordneten, langen Nadeln vom Schmp. 157° erhalten wurde.

0.1680 g Sbst.: 0.3356 g CO_2, 0.1340 g H_2O.

0.1004 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 756 mm).

0.1434 g Sbst.: 27.2 ccm N (20°, 754 mm).

$C_9H_{17}N_3O_2$. Ber. C 54.27, H 8.54, N 21.10.

Gef. » 54.48, » 8.85, » 21.18, 21.50.

Trimethyl-phenyl-dihydropyrimidin, Anhydrodiacetonbenzamidin.

Freies Benzamidin wird in trocknem Zustande mit der äquivalenten Menge Mesityloxyd versetzt und die Mischung im Wasserbade gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt eine lebhafte Reaction unter Wärmeentwickelung und Abscheidung von Wassertröpfchen in der Anfangs vollständig klaren Flüssigkeit ein. Durch längeres Erhitzen im Wasserbade wird das ausgeschiedene Wasser möglichst entfernt, wobei die Lösung eine dunkelrothe Färbung annimmt. Nach dem Abkühlen und längerem Stehen erstarrt die syrupöse Flüssigkeit zu einer harten, compacten Krystallmasse, die beim Verreiben mit Wasser farblos wird. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Aether erhält man die Substanz in kleinen Krystallaggregaten, die bei 83° oberflächlich sintern und bei 91° schmelzen. Beim Verdunsten der methylalkoholischen Lösung erscheint die Substanz in sehr grossen, prächtigen, zugespitzten Säulen.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in viel heissem Wasser löst er sich und scheidet sich beim Erkalten als Oel aus; sehr leicht löslich ist das Trimethylphenyldihydropyrimidin in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Ligroïn und Petroleumäther. Mit verdünnten Säuren geht es sehr leicht in Lösung und fällt auf Zusatz von Alkali unverändert wieder aus.

0.1448 g Sbst.: 0.4139 g CO_2, 0.1097 g H_2O.
0.1065 g Sbst.: 13.5 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{13}N_{16}N_2$. Ber. C 76.00, H 8.00, N 14.00.
Gef. » 77.96, » 8.40, » 14.36.

Wird die Base mit verdünnter Salzsäure (1:10) versetzt, so scheiden sich das salzsaure Salz sofort in schönen, farblosen Krystallen aus, die nach dem Trocknen mit Aether gewaschen wurden. Das Salz ist sehr leicht löslich in überschüssiger Salzsäure, Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten gut ausgebildete Würfel vom Schmp. 74°. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser.

0.1440 g Sbst.: 0.3004 g CO_2, 0.1020 g H_2O.
0.1645 g Sbst.: 15.4 ccm N (27°, 754 mm).
0.1693 g Sbst.: 0.0874 g AgCl.

$C_{13}H_{16}N_2 . HCl + 2 H_2O$. Ber. C 57.34, H 7.70, N 10.27, Cl 13.03.
Gef. » 56.95, » 7.87, » 10.39, » 12.87.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Trimethylphenyldihydropyrimidins mit Platinchloridlösung, so erhält man ein sehr schön krystallisirtes Doppelsalz, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure sternförmig angeordnete, rhombische Blättchen darstellt. Das Salz, das ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser enthält, schmilzt ohne Zersetzung bei 193°.

0.2231 g Sbst.: 0.2988 g CO_2, 0.1005 g H_2O.
0.1111 g Sbst.: 6.4 ccm N (24°, 758 mm).
0.1480 g Sbst.: 0.0339 g Pt.

$(C_{13}H_{16}N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$. Ber. C 36.88, H 4.49, N 6.62, Pt 23.01.
Gef. » 36.58, » 5.00, » 6.44, » 22.76.

Die salzsaure Lösung des Pyrimidins giebt auch mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag; derselbe ist Anfangs pulvrig, wird beim Reiben mit dem Glasstab schmierig, verwandelt sich aber dann plötzlich in ein schön krystallisirtes Salz. Dasselbe wird aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt und erscheint nach dem Erkalten in breiten Nadeln vom Schmp. 179° und der Zusammensetzung $C_{13}H_{16}N_2 . HCl + HgCl_2 + 2 H_2O$.

0.2367 g Sbst.: 11.3 ccm N (27°, 763.5 mm).
0.1033 g Sbst.: 0.0442 g HgS.

$C_{13}H_{16}N_2 . HCl + HgCl_2 + 2 H_2O$. Ber. N 5.15, Hg 36.79.
Gef. » 5.24, » 36.88.

Aus der Zusammensetzung des salzsauren und Platindoppel-Salzes geht hervor, dass das Trimethylphenyldihydropyrimidin, ebenso wie das Trimethylaminodihydropyrimidin, eine einsäurige Base ist.

Das Oxalat derselben krystallisirt in derben, rosettenartig angeordneten Blättern vom Schmp. 210—211°.

Condensation von Phoron und Guanidin Anhydrotriacetondiguanidin, $C_{11}H_{22}N_6$.

Von Wasser möglichst befreites Guanidin wird mit mehr, als der äquivalenten Menge Phoron versetzt und im Wasserbade erwärmt. Längere Zeit bleiben die beiden Körper unvermischt; man setzt das Erhitzen etwa 3 Stdn. fort und erhält nach dem Erkalten eine homogene, sehr zähflüssige Masse, die in Alkohol und Aether völlig, in Wasser nur theilweise löslich ist. Die filtrirte wässrige Lösung scheidet bei entsprechender Concentration einen farblosen, krystallisirten Körper ab. Derselbe wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und erscheint dann in schönen, langen Nadeln, die bei 174—175° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Das Product ist stark basisch, löst sich in Säuren auf und fällt mit Alkalien wieder aus; leider nimmt es bei der Darstellung aus der Luft so viel Kohlensäure auf, dass von der Analyse der freien Base abgesehen werden musste. Die Ausbeuten an dieser Substanz sind nicht gut, weil ein grosser Theil des Guanidins unter Bildung von Ammoniak zersetzt wird und immer ein in kaltem Wasser unlösliches Nebenproduct entsteht. Die Analyse des salzsauren Salzes der Base ergab als Resultat, dass 2 Mol. Guanidin mit einem Phoronmolekül unter Wasserabspaltung in Reaction getreten sind.

Dieses eben erwähnte, salzsaure Salz entsteht beim Versetzen der Base mit der eben hinreichenden Menge Salzsäure (1 : 10); es krystallisirt in sehr schönen, rhombischen Blättern, die sich in wenig Wasser sehr leicht lösen, in Alkohol und Aether aber so gut wie unlöslich sind. Das Salz wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und die zurückbleibende körnige Krystallmasse in sehr wenig Wasser gelöst. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man lange, glasglänzende Säulen, die bei 269° unter Schwarzfärbung schmelzen und äusserst schwer verbrennlich sind.

0.1330 g Sbst.: 0.2073 g CO_2, 0.0976 g H_2O.
0.1412 g Sbst.: 33.3 ccm N (23.5, 762 mm).
0.1209 g Sbst.: 0.1105 g AgCl.

$C_{11}H_{22}N_6(HCl)_2$. Ber. C 42.44, H 7.71, N 27.01, Cl 22.83.
Gef. » 42.50, » 8.16, » 26.74, » 22.64.

Das Platinsalz der Base krystallisirt in gelben Blättchen, die aus wenig heissem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt wurden. Die Substanz färbt sich bei 150° roth und schwärzt sich bei 246°, ohne zu schmelzen.

0.2032 g Sbst.: 0.0594 g Pt.

$C_{11}H_{22}N_6(HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$, Ber. Pt 29.17. Gef. Pt 29.23.

Den Analysen zu Folge, ist die beschriebene Substanz eine zweisäurige Base.

Condensation von Phoron mit Benzamidin.

Complicirter, als die bisher beschriebenen Reactionen verläuft die Einwirkung von Phoron auf Benzamidin.

Vollkommen trocknes Benzamidin wurde in einem Kolben mit der molekularen Menge Phoron versetzt und das Gefäss auf kurze Zeit ins heisse Wasserbad getaucht; es tritt sehr bald eine lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark und entwickelt Dämpfe, die nach Phoron riechen; man mässigt die Reaction deshalb durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser und erhitzt erst wieder nach längerer Zeit im Wasserbade; es scheiden sich sodann in der Flüssigkeit Wassertröpfchen aus und die ganze Masse wird unter Braunfärbung dickflüssig; das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis alles Wasser verschwunden ist. Man lässt hierauf erkalten und versetzt das dicke Oel, das erst nach tagelangem Stehen in sehr geringer Menge kleine Kryställchen abscheidet, mit nicht zu viel Aether. Dadurch verwandelt sich dasselbe in eine feste, gelbliche Masse, die aber keineswegs einheitlich ist; bei Anwendung von 5 g Benzamidin wurden davon 2.5 g erhalten. Behandelt man dieses Reactionsproduct mit wenig kaltem absolutem Alkohol, so geht der grösste Theil desselben in Lösung, während ein kleiner Rest vom Alkohol nur wenig angegriffen wird. Dieser besteht aus harten Kryställchen, die in heissem Alkohol löslich sind und sich aus der sehr concentrirten Lösung nach längerem Stehen in Form von dicken, vierseitigen, zugespitzten Prismen ausscheiden. Die Ausbeuten an diesem letzten Product waren anfangs so verschwindend, dass die Mengen nicht für die Analyse ausreichten. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 212°. Die alkoholische Lösung des mit Aether ausgefällten Productes hinterlässt beim Abdunsten des Lösungsmittels ein gelbliches Oel, das nicht krystallisirte. Dasselbe wurde wieder mit Alkohol aufgenommen und in der Wärme bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt; beim Erkalten schied es sich fest, aber amorph aus und war nicht analysenrein. Es wurde deshalb nochmals in Alkohol gelöst und mit Ligroïn gefällt, wobei eine farblose, bei 160° schmelzende Substanz resultirte.

0.1432 g Sbst.: 18.9 ccm N (25°, 758 mm).
0.1758 g Sbst.: 0.4672 g CO_2, 0.1209 g H_2O.

$C_{39}H_{30}N_4O$. Ber. C 73.00, H 7.93, N 14.81.
Gef. » 72.48, » 7.64, » 14.67.

Der Körper ist der Analyse zu Folge durch Anlagerung von 2 Molekülen Benzamidin an ein Molekül Phoron entstanden und wird als **Triacetondibenzamidin** bezeichnet.

Er besitzt stark basischen Charakter, löst sich in Säuren und wird aus der Lösung durch Alkali wieder gefällt.

Mit verdünnter Salpetersäure liefert die Base ein in Prismen oder sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Salz, das aus nicht zu wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Es ist in kaltem Wasser und verdünnter Salpetersäure fast unlöslich. Lässt man die heisse wässrige Lösung langsam erkalten, so scheidet sich ein Salz vom Schmp. 134° ab; beim nochmaligen Umkrystallisiren desselben und raschem Erkalten oder Reiben mit dem Glasstab erhält man ein bei 218° schmelzendes Nitrat.

0.1402 g Sbst.: 21 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{23}H_{30}N_4O(HNO_3)_2$. Ber. N 27.35. Gef. N 27.26 pCt.

Die salzsaure Lösung der Base scheidet nach längerem Stehen mit einer Platinchlorid-Lösung ein in prächtigen, bis zu 1 cm grossen Drusen krystallisirendes Doppelsalz ab. Dieselben verwandeln sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in vierkantige, dünne Blättchen, die bei 263—265° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser.

0.1557 g Sbst.: 0.1949 g CO_2, 0.0636 g H_2O.

0.2404 g Sbst.: 15 ccm N (18°, 767.5 mm).

0.2126 g Sbst.: 0.0508 g Pt.

$C_{23}H_{30}N_4O(HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$. Ber. C 34.28, H 4.22, N 6.95, Pt 24.09.
Gef. » 34.14, » 4.53, » 7.28, » 23.99.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Triacetondibenzamidins ist ebenfalls krystallinisch und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 269°.

Der bereits erwähnte Körper vom Schmp. 212°, der bei den oben beschriebenen Arbeitsbedingungen immer nur in sehr kleiner Menge gebildet wird, kann in guter Ausbeute erhalten werden, wenn man bei der Condensation höhere Temperaturen anwendet. Wird ein Gemisch molekularer Mengen von Phoron und Benzamidin etwa 20 Minuten lang auf 160—170° erhitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten eine ziemlich erhebliche Krystallmasse aus, die aus vierseitigen Prismen besteht und aus Alkohol gut umkrystallisirt werden kann. Die Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser etwas löslich; in Säuren löst sie sich, soweit nicht unlösliche Salze entstehen, leicht auf. Der Körper sintert bei 203° und schmilzt bei 212°.

0.1354 g Sbst.: 0.3800 g CO_2, 0.0947 g H_2O.

0.1022 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 747 mm).

0.1220 g Sbst.: 12.7 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{23}H_{27}N_3O$. Ber. C 76.47, H 7.48, N 11.63.
Gef. » 76.54, » 7.77, » 11.12, 11.79.

Wie in der Einleitung bereits angegeben ist, kann der Körper als Benzoylaminoisobutyl-dimethyl-phenyl-dihydropyrimidin bezeichnet werden.

Die Base liefert mit verdünnter Salzsäure ein in dieser und in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde; nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man es in sehr schönen, sechsseitigen Prismen, die bei 150° sintern und bei 165° schmelzen; bei weiterem Erhitzen um einige Grade tritt Zersetzung unter Gasentwickelung ein.

0.1597 g Sbst.: 0.3897 g CO_2, 0.1084 g H_2O.
0.1069 g Sbst.: 0.2620 g CO_2, 0.0739 g H_2O.
0.1142 g Sbst.: 10.1 ccm N (19°, 737.5 mm).
0.1031 g Sbst. brauchten 2.35 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.
0.1300 g Sbst.: 0.0438 g AgCl.

$C_{23}H_{27}N_3O.HCl + H_2O$. Ber. C 66.43, H 7.23, N 10.10, Cl 8.51,
Gef. » 66.55, 66.84, » 7.54, 7.22, » 9.87, » 8.82, 8.54.

Während die Base $C_{23}H_{30}N_4O$, das Triacetondibenzamidin, zweisäurig ist, ist die eben besprochene von der Zusammensetzung $C_{23}H_{27}N_3O$ einsäurig. Erhitzt man die erste etwa 15 Minuten lang auf 170°, so geht sie unter Ammoniakentwickelung in guter Ausbeute in die zweite Verbindung über, was in völliger Uebereinstimmung mit den für die Verbindungen gewählten und in der Einleitung discutirten Formeln steht.

471. Wilhelm Traube und Max Schall: Ueber Harnstoff- und Guanidin-Derivate des Diacetonamins [1]).

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. November.)

Nach den Versuchen von W. Traube und H. Lorenz [2]) lassen sich die aus dem Diacetonamin leicht zu erhaltenden cyclischen Thioharnstoffe nach den gebräuchlichen Methoden nicht entschwefeln und in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, die Oxypyrimidine, überführen.

Man kann diese letzteren jedoch leicht gewinnen, wenn man von den noch nicht zum Ringe geschlossenen Diacetonthiocarbamiden, d. h. den directen Anlagerungsproducten der Senföle an das Diacetonamin, ausgeht.

Eine alkoholische Lösung des Diacetonphenylthioharnstoffs z. B. spaltet beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd langsam schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, ihren gesammten Schwefelgehalt als Quecksilbersulfid ab, und es resultirt beim Eindampfen der

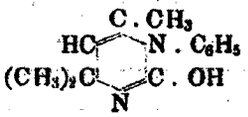
[1]) Vergl. M. Schall: Ueber cyclische Harnstoff- und Guanidin-Derivate des Diacetonamins. Inaug.-Dissertation. Erlangen 1899.

[2]) Vergl. die voranstehende Mittheilung.

vom Schwefelquecksilber getrennten Flüssigkeit ein gelbliches, nicht erstarrendes Oel, welches unzweifelhaft der Diacetonphenylharnstoff, $C_6H_5 . NH . CO . NH . C(CH_3)_2 . CH_2 . CO . CH_3$ ist.

Erwärmt man diese Substanz mit Eisessig und verdampft schliesslich diesen letzteren, so gelangt man nunmehr zu einer gut krystallisirenden Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{13}H_{16}N_2O$ besitzt, sich also von dem als Ausgangskörper angewandten Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff durch den Mindergehalt der Elemente des Schwefelwasserstoffs unterscheidet.

Die Verbindung ist demnach als Anhydrodiacetonphenylharnstoff oder Trimethyl-phenyl-Dihydro-oxypyrimidin anzusprechen und ihr die Formel



zuzuertheilen.

Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in Gestalt glänzender Blättchen vom Schmp. 161° erhalten.

Die Krystalle sind in Wasser wenig löslich; concentrirte, nicht aber verdünnte Mineralsäuren lösen sie leicht; die Verbindung ist also eine nur schwache Base.

0.1395 g Sbst.: 0.3679 g CO_2, 0.0969 g H_2O.
0.1323 g Sbst.: 15.3 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{13}H_{16}N_2O$. Ber. C 72.22 H 7.41 N 12.96.
Gef. » 71.93, » 7.72, » 13.26.

Nimmt man die Entschwefelung des Diacetonphenylthioharnstoffs durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak vor, so erhält man sogleich einen sauerstofffreien Körper, ein cyclisches Guanidin, das Anhydrodiacetonphenylguanidin oder Trimethyl-phenyl-amino-dihydropyrimidin.

0.1986 g Sbst.: 0.5274 g CO_2, 0.1467 g H_2O.
0.0784 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{13}H_{17}N_3$. Ber. C 72.55, H 7.91, N 19.53.
Gef. » 72.42. » 8.21, » 19.68.

Die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 161°. Sie besitzt stark basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, die indessen meist schlecht krystallisiren.

Lediglich das Platindoppelsalz wurde in schönen Krystallen erhalten. Die Analyse desselben ergab:

0.1501 g Sbst.: 0.2636 g CO_2, 0.0582 g H_2O.
0.1022 g Sbst.: 9.2 ccm N (14°, 744 mm).
0.2011 g Sbst.: 0.0463 g Pt.

$(C_{13}H_{17}N_3 . HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 37.19, H 4.29, N 10.10, Pt 23.12.
Gef. » 36.99, » 4.31, » 10.37, » 23.02.

Der aus Diacetonamin und Tolylsenföl dargestellte Diacetontolylthioharnstoff schmilzt bei 168°.

0.1300 g Sbst.: 3042 g CO_2, 0.0913 g H_2O.
0.1310 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 753 mm).
0.2100 g Sbst.: 0.180 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{20}N_2OS$. Ber. C 63.63, H 7.74, N 10.67, S 12.12.
Gef. » 63.81, » 7.57, » 10.86, » 11.81.

Behandelt man denselben wie oben bei der Phenylverbindung angegeben ist, in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, so erhält man zunächst ebenfalls wieder einen nicht krystallisirenden Körper, der durch Eisessig in den Anhydrodiacetontolylharnstoff verwandelt wird.

Dieser ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und erhält ihn dann in Gestalt nadelförmiger Krystalle, deren Schmp. bei 151° liegt.

0.2020 g Sbst.: 5484 g CO_2, 0.1554 g H_2O.
0.1784 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{14}H_{18}N_2O$. Ber. C 73.04, H 7.82, N 12.17.
Gef. » 73.38, » 8.04, » 12.46.

Auch vom Diacetonxylylthioharnstoff aus wurde ein entsprechender cyclischer Sauerstoffharnstoff erhalten.

---

472. Wilhelm Traube und A. Eyme: Ueber Additionsreactionen der Carbodiimide.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Institutes zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. November.)

Der Eine von uns hat kürzlich gezeigt [1]), dass das Dicyan sich mit grosser Leichtigkeit an den Natrium-Malonsäureester, -Acetessigester und ähnliche Verbindungen anlagert.

Zu dieser Additionsreaction sind beide Cyangruppen des Dicyans in gleicher Weise befähigt; man kann sowohl solche Körper darstellen, die ein Molekül der Verbindungen vom Acetessigestertypus, als auch solche, die zwei Moleküle derselben auf ein Dicyanmolekül enthalten. Bei der Prüfung, ob andere Cyanverbindungen sich ebenfalls an jene Körper anlagern lassen, hat sich, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, ergeben, dass dies im Allgemeinen nicht der Fall ist, wenigstens nicht unter den für die Anlagerung des Dicyans eingehaltenen Bedingungen.

[1]) Diese Berichte 31, 191 und 2938.

Selbst der dem Dicyan so nahe stehende Cyanameisensäureester verhält sich in dieser Hinsicht total verschieden von jenem.

Bezüglich der Additionsfähigkeit der Cyanamide wurde das unerwartete Resultat gefunden, dass die Abkömmlinge des eigentlichen Cyanamids der Formel CN.NH.R sich nicht mit den Estern verbinden, dass dagegen die disubstituirten Carbodiimide, die sich von der Nebenform des Cyanamids ableiten, also gar nicht mehr zu den Cyanverbindungen gehören, sehr leicht Anlagerungsproducte geben.

Die Vereinigung dieser Körper, z. B. des Carbodiphenylimids mit Natrium-Malonester, geht schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch und unter Wärmeentwickelung vor sich, wenn man die alkoholischen Lösungen der beiden Substanzen mit einander vermischt.

Das Additionsproduct ist krystallinisch und kann leicht entweder durch Verdunstenlassen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes mit verdünnter Säure, oder direct durch Verdünnen der Reactionsflüssigkeit mit Wasser und Säure gewonnen werden.

Der neue Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{32}N_2O_4$, enthält also die Elemente je eines Moleküls Malonsäureester und Carbodiphenylimid.

Die Vereinigung beider Componenten geht jedenfalls in folgender Weise vor sich:

$$C\begin{matrix}N.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{matrix} + CH_2(COOC_2H_5)_2 = C\begin{matrix}NH.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{matrix}.CH(COOC_2H_5)_2.$$

Das Reactionsproduct ist also ein Abkömmling des Aethenylamidins und zwar der Diphenyl-äthenylamidin-dicarbonsäureester.

Wie der Malonester verhalten sich auch Acetessigester, Acetylaceton und ähnliche Verbindungen, und ebenso kann das Carbodiphenylimid durch andere Vertreter dieser Klasse substituirt werden.

Man hat für die Ausführung der Reaction nicht nöthig, die Natriumsalze der Methylenverbindungen darzustellen, vielmehr genügt eine Spur Natriumäthylat zur Vereinigung selbst grösserer Mengen der beiden Körperklassen.

Da die entstehenden Amidine, die zunächst jedenfalls in Form ihrer Natriumsalze auftreten, schwächere Säuren sind, als die Methylenverbindungen, so werden bis zur Vollendung der Reaction die Natriumverbindungen dieser letzteren regenerirt und können fortlaufend zur Wirkung gelangen.

Für die spätere Isolirung der neuen Körper ist diese Arbeitsweise vorzuziehen; denn man braucht dann die Lösungen nur einfach eindunsten zu lassen. Die Amidine scheiden sich so ohne Zusatz von Säure in den meisten Fällen allmählich schön krystallisirt ab.

Bei Abwesenheit jeder Spur von Natriumäthylat entstehen, wie besonders festgestellt wurde, die Additionsproducte nicht.

Der, wie oben angegeben, aus Malonester und Carbodiphenylimid dargestellte Diphenyl-äthenylamidin-dicarbonsäureester wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält farblose Nädelchen, die bei 167° ohne Zersetzung schmelzen.

0.1538 g Sbst.: 0.3813 g CO_2; 0.0890 g H_2O.

0.2389 g Sbst.: 27.2 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{20}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. » 67.62, » 6.43, » 8.12.

Das Amidin löst sich nicht in Wasser; in Alkohol und besonders in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich. Die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen auch die anderen, weiterhin hier beschriebenen Amidine.

Ditolyl-äthenylamidin-dicarbonsäureester, aus Carboditolylimid und Malonester; Nadeln vom Schmelzp. 125°.

0.1582 g Sbst.: 0.3995 g CO_2, 0.0997 g H_2O.

0.1885 g Sbst.: 12ccm N (21°, 758 mm).

$C_{22}H_{26}N_2O_4$ Ber. C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » 68.87, » 6.99, » 7.35.

Acetyl-diphenyl-äthenylamidin-carbonsäureester aus Carbodiphenylimid und Acetessigester; Schmelzp. 109°.

0.1385 g Sbst.: 0.3196 g CO_2, 0.0798 g H_2O.

0.1638 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{19}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 70.37, H 6.17, N 8.64.

Gef. » 70.15, » 6.35 » 8.66.

Acetyl-ditolyl-äthenylamidin-carbonsäureester aus Acetessigester und Carboditolylimid; Krystalle vom Schmelzp. 97°.

0.1456 g Sbst.: 0.3812 g CO_2, 0.0903 g H_2O.

0.1784 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{21}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 71.59, H 6.82, N 7.96.

Gef. » 71.40, » 6.89, » 8.25.

Diacetyl-diphenyl-äthenylamidin, aus Acetylaceton und Carbodiphenylimid: bei 150° schmelzende Nadeln.

0.1524 g Sbst.: 13.4 ccm N (26°, 754 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 9.53. Gef. N 9.68.

Diacetyl-ditolyl-äthenylamidin, aus Carboditolylimid und Acetylaceton: Schmelzp. 149°.

0.1830 g Sbst.: 14.4 ccm N (26°, 758 mm).

$C_{20}H_{22}N_2O_2$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.71.

473. Ad. Lucas: Ueber Nitroaceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. November.)

Am Schlusse meiner Publication über Nitroacetophenon und Nitroaceton[1]) hatte ich die Hoffnung ausgesprochen, letzteres ebenfalls in krystallisirter Form erhalten zu können.

In der That ist mir dieses gelungen und zwar durch eine kleine Modification des früher beschriebenen Verfahrens, die im Wesentlichen darauf beruht, dass man die ersten ätherischen Auszüge des Reactionsproductes von Silbernitrit auf Jodaceton entfernt und nur die letzten verarbeitet.

Nach der folgenden Vorschrift lässt sich festes Nitroaceton erhalten.

In Befolgung des von mir in oben citirter Publication angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Nitroaceton werden Silbernitrit und die ätherische Jodacetonlösung so mit Aether verdünnt, dass ein eben noch leicht durchzurührender Brei entsteht; alsdann wird derselbe bei 0° turbinirt, bis der augenreizende Geruch des Jodacetons verschwunden ist, was nach 24-stündigem Rühren der Fall zu sein pflegt. Es wird jetzt auf dem Saugfilter abgesaugt, der Rückstand mit wenig Aether nachgespült und nun nach Wechseln der Saugflasche so lange mit Aether nachgewaschen, bis Absaugungsproben ohne Rückstand verdunsten. In diesem zweiten Theil ist das reine Nitroaceton enthalten. Die erste Absaugung enthält alle Nebenproducte, denen gegenüber allerdings das Nitroaceton einen nur geringen Theil bildet. Der Verdunstungsrückstand des ersten Filtrats bildet ein grünlich-gelbes Oel, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verpuffung und Verkohlung zersetzt. Beim Einleiten von Ammoniak entstehen in ihm krümelige, salzartige Ausscheidungen, welche sich indess nach dem Absaugen ebenfalls stets spontan unter Verpuffung zersetzten. Da ich nach dem früheren Darstellungsverfahren das Nitroaceton von den gleichzeitig entstehenden Nebenproducten durch Einleiten von Ammoniak reinigen zu können glaubte, diese selbst aber zum Theil mit Ammoniak auch feste Verbindungen bilden, so ist es völlig erklärt, dass das aus der Ammoniakfällung durch Zerlegen mit Säure und Ausschütteln mit Aether gewonnene Nitroaceton Verunreinigungen enthielt, welche es am Auskrystallisiren hinderten und ihm die in der ersten Publication beschriebene Zersetzlichkeit verliehen. Wie ich in jener Publication bereits erwähnt habe,

[1]) Diese Berichte 32, 604.

ist das Einleiten von Ammoniak sofort zu unterbrechen, sobald der Niederschlag anfängt, krümelig und gelblich zu werden. Das zuerst Ausfallende ist allerdings zu Folge meiner früheren, gut stimmenden Analyse zweifellos Nitroacetonammonium; doch ist es kaum möglich, ohne bedeutenden Verlust an der ohnehin schon geringen Ausbeute, den richtigen Moment zu finden, in welchem das Einleiten des Ammoniaks zu unterbrechen ist.

Aus dem Obigen geht hervor, dass zur Gewinnung des reinen Nitroacetons die Ueberführung desselben in sein Ammoniumsalz garnicht nöthig ist. Man braucht, wie erwähnt, nur die späteren ätherischen Filtrate für sich zu verarbeiten. Nach Verdunstung des Aethers bleiben wohlausgebildete Tafeln zurück. Sie lösen sich in Benzol sehr leicht. Die aus diesem Lösungsmittel resultirendem schönen Nadeln sind reines Nitroaceton.

Es krystallisirt, wie erwähnt, aus Aether bei langsamem Verdunsten desselben in grossen Tafeln, aus Benzol in Nadeln, ist in Wasser ziemlich, leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol löslich und schmilzt scharf bei 49° ohne Zersetzung.

$C_3H_5NO_3$. Ber. C 34.95, H 4.85, N 13.59.
Gef. » 34.8, » 5.0, » 13.59.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach der Gefrierpunktsmethode mittels des Beckmann'schen Apparates in Benzollösung ausgeführt und ergab:

Mol.-Gew. Ber. 103. Gef. 106.

Die wässrige Lösung des Nitroacetons ist deutlich sauer und kann mit einem Mol.-Gew. Natron scharf auf den neutralen Punkt titrirt werden. Diesem Anzeichen entsprechend, ist es in wässriger Lösung eine echte Säure. Die von Herrn F. Hofmann freundlichst ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmung ergab:

$t = 25^0$ $\mu_\infty = 358$.

v	μ	100 m	100 k	K = 100 k
32	6.42	1.794	0.001025	
64	9.08	2.5357	0.001002	Mittelwerth
128	12.80	3.5754	0.001035	0.001026
256	18.01	5.030	0.001043	

Nitroaceton ist also reichlich halb so stark wie Essigsäure, während Nitroacetophenon an Stärke die Benzoësäure übertrifft[1]). Beide Körper sind in wässrigen Lösungen sicher Isonitrokörper, $CH_3 . CO . CH : NO . OH$ bezw. $C_6H_5 . CO . CH : NO . OH$.

[1]) Hantzsch und Veit, diese Berichte 32, 623.

Das Ammoniumsalz, $CH_3 . CO . CH : NO . ONH_4$, giebt leicht Ammoniak ab, eine Eigenschaft, welche auch das Ammoniumsalz des Nitroacetophenons, obgleich in geringerem Maasse, besitzt; es lässt sich aber doch analysenrein erhalten.

$C_3H_8N_2O_3$. Ber. N 23.33. Gef. N 23.00.

Wegen der Eigenschaft, leicht Ammoniak abzugeben, wurde die Stickstoffbestimmung des Salzes im offenen Rohre vorgenommen.

Im Gegensatze zur Zersetzlichkeit des unreinen, nicht erstarrenden Productes erweist sich das reine Nitroaceton als ein recht beständiger Körper, der bei 100° unter gewöhnlichem Drucke sogar partiell unzersetzt sublimirt und von Natronlauge erst nach längerem Erwärmen zersetzt wird. Beim Versuche, es zu destilliren, tritt allerdings völlige Zersetzung ein.

Entsprechend den früheren Beobachtungen bildet auch das reine Nitroaceton kein Oxim und reagirt auch nicht mit α-Benzylhydroxylamin. Dagegen giebt es mit Phenylhydrazin glatt ein öliges Hydrazon. Daselbe erstarrte auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht, erwies sich aber durch die Analyse als reines Nitroaceton-Phenylhydrazon, $CH_3 . C(N_2H . C_6H_5) . CH_2 . NO_2$.

$C_9H_{11}N_3O_2$. Ber. N 21.24. Gef. N 21.33.

Dass die Substanz $C_2H_5NO_3$ wirklich echtes Nitroaceton $CH_3 . CO . CH_2 . NO_2$ oder vielmehr Isonitroaceton, $CH_3 . CO . CH : NO . OH$, nicht aber das isomere Nitrit des Acetylcarbinoles, $CH_3 . CO . CH_2 . O . NO$, ist, folgt aus ihrer Reducirbarkeit zu Amidoaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . NH_2$.

Zur Gewinnung des Amines wurde reines Nitroaceton genau so reducirt, wie Gabriel und Pinkus[1]) Isonitrosoaceton in Amidoaceton übergeführt haben. Gleichzeitig wurde ein Parallelversuch mit Isonitrosoaceton vorgenommen. Aus beiden Körpern wurde das von obigen Autoren nach diesem Verfahren zuerst dargestellte Amidoacetonchlorhydrat, wie auch das Platindoppelsalz mit allen von ihnen angegebenen Merkmalen, Schmelzpunkt, Krystallform, energischem Reductionsvermögen etc. gewonnen.

Nach den obigen Mittheilungen habe ich die vorliegende Substanz unzweifelhaft als Nitroaceton charakterisirt, wobei es natürlich nicht ausgeschlossen, sondern sogar wegen der sauren Reaction, directen Salzbildung, Leitfähigkeit etc. wahrscheinlich ist, dass dieselbe wenigstens in wässriger Lösung Isonitroaceton $CH_3 . CO . CH : NO . OH$ sein dürfte.

Wie erinnerlich sein wird, haben die HH. L. Henry und de Battice[2]) eine durch Oxydation von Nitroisopropylalkohol in sehr

[1]) Diese Berichte 26, 2200.

[2]) Chem. Centralblatt 1899 I, 1020.

geringen Mengen erhaltene Substanz von ganz anderen Eigenschaften (flüssig, unlöslich in Wasser, von scharfem Geruch, unzersetzt siedend etc.) als Nitroaceton beschrieben.

Ich bedauere die Vergeblichkeit meiner wiederholten Bemühungen, diesen Körper zu erhalten [1]), und die sich hieraus ergebende Unmöglichkeit, denselben mit dem von mir dargestellten unzweifelhaften Nitroaceton vergleichen zu können, um so mehr, als eine neuerdings erschienene Publication obiger Autoren [2]) auf Grund des Analysenbefundes, der Dampfdichtebestimmung und des chemischen Verhaltens daran festhält, dass der von ihnen dargestellte und beschriebene Körper ebenfalls Nitroaceton sei. Die Isomerie dieser beiden Nitroacetone wäre aber höchst merkwürdig und ohne alle Analogie. Denn wenn man auch daran denken könnte, den Henry'schen Körper als echtes Nitroaceton, und meine Substanz als Isonitroaceton aufzufassen, so steht dieser Erklärung doch die Thatsache entgegen, dass nach den Arbeiten Hantzsch's und seiner Schüler echte Nitrokörper und Isonitrokörper ähnlich wie Ketone und Enole in den innigsten Beziehungen zu einander stehen und äusserst leicht in einander übergehen. Wäre also der Henry'sche Körper echtes Nitroaceton, so sollte dessen Natriumsalz durch Säure mein festes Isonitroaceton liefern, während umgekehrt der von mir dargestellte Körper beim Erhitzen in den unzersetzt siedenden Henry'schen übergehen sollte. Aehnliches gilt für die andere Möglichkeit, wonach die eine Substanz das echte Nitroaceton, die andere aber ein isomeres Enol, etwa von der Formel $CH_3.C(OH):CH.NO_2$, wäre. Eine dritte genügende Erklärung dieser Isomerie erscheint kaum möglich. Es ist somit bei dem Interesse, den dieser ohne Analogie dastehende Isomeriefall darbietet, zu erwarten, dass die HHrn. L. Henry und de Battice ihr Nitroaceton noch weiter, namentlich chemisch charakterisiren, um die Auffassung ihres Körpers als Nitroaceton zu begründen [3]).

---

[1]) Diese Berichte 32, 606. [2]) Diese Berichte 32, 865.

[3]) Anm. von A. Hantzsch. Den Salzen der Nitroparaffine wird von Hrn. Henry noch immer die Formel $R.CHNa.NO_2$ (Recueil des travaux chimiques des Pays-bas, Tom. XVIII, Serie 2, T. 3, pag. 264) ertheilt; ich bin deshalb genöthigt, darauf aufmerksam zu machen, dass nach Entdeckung der Isonitrokörper $R.CH:NO.OH$ die betreffenden Salze einwandfrei als Isonitrosalze $R.CH:NO.ONa$ erwiesen worden sind, sodass die Ersetzung der obigen, alten, unrichtigen Formel durch die letztere wohl erwartet werden darf.

474. Fr. Fichter und E. Katz: Ueber das ätherische Oel der Pappelknospen.

(Eingegangen am 15. November.)

Vor etwa 30 Jahren hat J. Piccard bei Gelegenheit pflanzenchemischer Studien die Pappelknospen eingehend untersucht[1]) und aus denselben mehrere Stoffe isolirt, unter welchen ein gelber Farbstoff, das Chrysin, das grösste Interesse beansprucht. Aus den mustergiltigen Spaltungsversuchen, die schon Piccard mit diesem Flavonfarbstoff ausführte, konnte später v. Kostanecki[2]) fast unmittelbar die Constitution herleiten und seine diesbezüglichen Arbeiten schliesslich noch durch eine elegante Synthese krönen[3]).

Ausser dem Chrysin hat Piccard in den Pappelknospen unter Anderem noch ein ätherisches Oel, das sogen. Pappelöl entdeckt, und im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, die wir unternommen haben, um dieses Pappelöl näher zu charakterisiren; wir benutzten hierzu ein von Schimmel & Co. dargestelltes Präparat.

Zur Reinigung wurde das Pappelöl bei 12—14 mm Druck destillirt; es theilte sich hierbei in

1. einen kleinen Vorlauf, in welchem sich der angenehme Duft des Oels zu concentriren scheint,

2. die Hauptfraction, das Pappelölterpen, das von 132—137° bei 13 mm, und von 263—269° unter gewönlichem Druck überging; unmittelbar nach der Destillation zeigte dieses Oel das specifische Gewicht $D_4^{15} = 0.8926$ und im 2 dcm-Rohr eine Drehung $\alpha_D = + 10°48'$ bei 22°;

3. höher siedende, etwa von 170—200° übergehende Antheile, die in der Vorlage butterartig erstarrten.

Das Pappelölterpen.

Piccard hat das Pappelölterpen auf Grund einer Dampfdichtebestimmung nach Dumas als Diterpen betrachtet[4]). Offenbar war hier infolge der hohen Temperatur Oxydation oder Polymerisation eingetreten und dadurch das Resultat beeinflusst worden. Die von Lunge erdachte Combination des Victor Meyer'schen Verfahrens mit dem Lunge'schen Gasvolumeter[5]) lieferte uns folgende Zahlen:

Dampfdichte auf Luft bezogen:

$C_{15}H_{24}$. Ber. 7.05. Gef. 7.00. 6.95, 7.25.

[1]) Schweiz. polyt. Zeitschr. v. Bolley, 9. Band (1864), S. 137; diese Berichte 6, 884, 890; 7, 888, 1485; 10, 176.

[2]) Diese Berichte 26, 2902. [3]) Diese Berichte 32, 2448.

[4]) Diese Berichte 7, 1486. [5]) Diese Berichte 24, 729.

Das Pappelölterpen besitzt also die Molekulargrösse eines Sesquiterpens.

Zur Charakterisirung des Pappelölterpens wurden folgende Derivate dargestellt:

Nitrosochlorid: aus Pappelölsesquiterpen mit Amylnitrit oder Aethylnitrit und Salzsäure. Krystallinisches Pulver; umzukrystallisiren aus Benzol oder aus Chloroform durch Zusatz von Methylalkohol. Es beginnt bei 164° zu schmelzen, färbt sich schwarzbraun und ist bei 170° durchgeschmolzen.

$C_{15}H_{24}ONCl$. Ber. C 66.79, H 8.91, N 5.20, Cl 13.16.
Gef. » 66.63, » 8.93, » 5.06, » 13.35.

Mit Piperidin bildet das Nitrosochlorid ein Nitrolpiperidin, hübsche Kryställchen aus Alkohol. Schmp. 151—152°.

$C_{15}H_{24}ON.NC_5H_{10}$. Ber. C 75.47, H 10.69, N 8.81.
Gef. » 75.10, » 10.93, » 9.84.

Chlorhydrat des Nitrolpiperidins:

$C_{15}H_{24}ON.NC_5H_{10}HCl$. Ber. Cl 9.99. Gef. Cl 10.09.

Aus dem Nitrosochlorid und Benzylamin resultirt ein Nitrolbenzylamin: feine Nädelchen aus Alkohol, Schmp. 132—133°.

$C_{15}H_{24}ON.NH.CH_2.C_6H_5$. Ber. N 8.24. Gef. N 8.21.

Chlorhydrat des Nitrolbenzylamins.

$C_{15}H_{24}NO.NH.CH_2.C_6H_5HCl$. Ber. Cl 9.40. Gef. Cl 9.27.

Bei der Behandlung mit Natriumäthylat verliert das Pappelölsesquiterpennitrosochlorid Chlorwasserstoff unter Bildung eines Nitroso- bezw. Isonitroso-Sesquiterpens, das bei 13 mm Druck zwischen 185° und 195° als gelbliches zähes Oel überging.

$C_{15}H_{22}:NOH$. Ber. N 6.01. Gef. N 5.94.

Versuche, den Körper zu krystallisiren waren bisher erfolglos.

Die Reduction des Isonitrososesquiterpens führt zu einer Base, einem Aminosesquiterpen, welches indess auch noch nicht in reiner Form hat gefasst werden können.

Nitrosit, aus Pappelölsesquiterpen mit salpetriger Säure: scheidet sich zuerst in blauen Nadeln vom Schmp. 127° aus, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol immer heller werden, während gleichzeitig der Schmelzpunkt steigt; schliesslich sind sie farblos und schmelzen bei 172°.

$C_{15}H_{24}.N_2O_3$. Ber. C 64.29, H 8.57, N 10.00.
Gef. » 63.95, » 8.41, » 10.25.

Nitrosat, aus Pappelölsesquiterpen mit Amylnitrit und Salpetersäure; krystallisirt aus Benzol und schmilzt bei 162—163° unter Zersetzung.

$C_{15}H_{24}.N_2O_4$. Ber. C 60.81, H 8.11, N 9.46.
Gef. » 61.11, » 8.34. » 9.61.

Mit Brom, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff lassen sich aus dem Pappelölsesquiterpen keine krystallisirten Additionsproducte

gewinnen. Ebensowenig lässt sich eine Anlagerung von Wasser erzielen, wie sie z. B. Wallach [1]) beim Caryophyllen erreichte.

Nach allen diesen Eigenschaften erscheint das Pappelölsesquiterpen als identisch mit dem Humulen, das Chapman [2]) aus dem Hopfenöl isolirt hat: eine kleine Tabelle lässt die Uebereinstimmung am besten erkennen:

	Pappelölsesquiterpen	Humulen von Chapman
Nitrosochlorid	Schmp. 164—170°	164—165°
Nitrolpiperidin	» 151—152°	153°
Nitrolbenzylamin	» 132°	136°
Nitrosat	» 162—163°	162—163°
Nitrosit, blaue Modification	» 127°	120°
» farblose »	» 172°	166—168°

Das Pappelölsesquiterpen enthält sicher Humulen, aber es besteht nicht ausschliesslich aus Humulen. Vergleichende Versuche zeigen, dass die Ausbeuten an allen beschriebenen Derivaten viel besser sind bei Verwendung von Humulen aus Hopfenöl, als bei Verwendung von Pappelölsesquiterpen: es dürfte demgemäss im Pappelölsesquiterpen ein Gemisch vorliegen von Humulen mit einem andern Sesquiterpen, das aber mit keinem der bisher bekannten identisch zu sein scheint, oder es sind die Unterschiede in den Ausbeuten auf Rechnung der optischen Activität des Pappelölsesquiterpens zu schreiben, während das Humulen nach Chapman inactiv ist.

Die höheren Fractionen des Pappelöls

enthalten ein Gemenge homologer Paraffine, deren einzelne Fractionen, aus Alkohol krystallisirt, steigende Schmelzpunkte aufweisen (53—54°, 57—58°, 62—63°, 67—68°. Die Analysen und die Schmelzpunkte weisen auf die Zusammensetzung $C_{24}H_{50}$ und höhere Homologe hin.

$C_{24}H_{50}$. Ber. C 85.20, H 14.79.
Gef. » 84.47, » 15.15.

Das Vorkommen von Paraffinen oder »Stearoptenen« im Pappelöl hat nichts Befremdendes; verschiedene andere ätherische Oele enthalten homologe Paraffine. Die Menge der Stearoptene im Pappelöl ist sehr gering: sie beträgt um ½ pCt.

Basel, November 1899. Universitätslaboratorium.

---

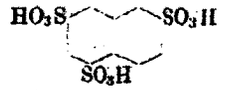
[1]) Ann. d. Chem. 271, 288.
[2]) Journ. of the Chem. Soc. 67, 55 und 780.

475. H. Erdmann: Ueber 1-3-5-Naphtalintrisulfosäure.

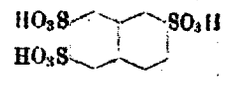
(Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.)

(Eingegangen am 13. November.)

Unsere Kenntniss der isomeren Naphtalintrisulfosäuren ist gegenwärtig noch eine recht unvollkommene. Von den nach der Theorie existirenden 14 Isomeren kennt z. B. die tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate von Reverdin und Fulda[1]), sowie das Handbuch von Beilstein[2]) nur die 1-3-6-Säure und die 2-3-6-Säure:



1.3.6-Säure, Schmelzpunkt des Chlorids 194°.



2.3.6-Säure, Schmelzpunkt des Chlorids 200°.

Beilstein giebt für diese Säuren Darstellungsmethoden an, welche sehr umständlich sind und auch diese beiden einzigen Vertreter der genannten Körperklasse als recht schwer zugänglich erscheinen lassen. In neueren Specialwerken[3]) wird freilich eine grössere Zahl von Trisulfosäuren des Naphtalins aufgezählt, aber meist ohne jede Angabe charakteristischer Eigenschaften, und wenn man den betreffenden Quellen in der Patentliteratur noch so sorgfältig nachgeht, bleibt doch die Ausbeute an thatsächlichem Material gering. Freilich haben schon im Jahre 1893 Armstrong und Wynne[4]) wissenschaftliche Untersuchungen über sieben neue Naphtalintrisulfosäuren in Aussicht gestellt, welche durch ein deutsches Reichspatent[5]) erschlossen worden seien, aber es ist bei der Ankündigung geblieben. Wenn wir uns nun die uneingeschränkte Anerkennung, welche die genannten Autoren dem Charakter der deutschen Patentanmeldungen zollen[6]), auch gerne gefallen lassen mögen, so dürfen wir doch nicht vergessen, dass alle jene Vorschläge, welche auf Umwegen, z. B. über die Naphtylaminsulfosäuren, zu Naphtalintrisulfosäuren führen sollen, uns diese theoretisch wie technisch inter-

[1]) Tafel 19 und Literatur S. 35.

[2]) Handbuch der organischen Chemie, III. Aufl. Band II (1896), 204.

[3]) Vergl. z. B. Täuber und Normann, Derivate des Naphtalins (Berlin 1896), S. 207; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. IV, 508.

[4]) Proc. Chem. Soc. 1893, 166.

[5]) Baye & Co., D. R.-P. Nr. 70296 vom 14. Juni 1892. Friedländer, Fortschritte der Theerfabrication, Bd. III, 422.

[6]) ». . . we have nothing to add to the admirable description given in the spedification a striking illustration of the character of the German chemical patent litterature of the day«. (Armstrong und Wynne a. a. O. S. 167).

essante Körperklasse bislang nicht wesentlich näher gebracht haben. Es erschien mir daher zweckmässig, die Aufmerksamkeit in erster Linie denjenigen Trisulfosäuren zuzuwenden, welche durch directe Sulfurirung des Naphtalins zu gewinnen sind. Bei niederer Temperatur tritt bekanntlich die erste, bei sehr vorsichtiger Leitung der Operation auch die zweite Sulfogruppe in α-Stellung; es ist mir jedoch nicht gelungen, in der so entstehenden 1.5-Naphtalindisulfosäure noch ein drittes α-Wasserstoffatom durch die Sulfogruppe zu ersetzen. Das Schwefeltrioxyd addirt sich an diese Säure in der Kälte überhaupt nicht mehr und beim Erwärmen in β-Stellung. Man erhält so als ursprüngliches Product der Sulfurirung die 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure:



1.5-Disulfosäure. 1.3.5-Trisulfosäure.

Diese Säure ist merkwürdiger Weise lange Zeit ganz übersehen worden, da sie sich beim Erhitzen über 100° weiter verändert

»Die Sulfurirung des Naphtalins«, so äussern sich die Entdecker der ersten Methode zur Darstellung einer Naphtalintrisulfosäure[1]), kann bei verschiedenen Temperaturen, innerhalb 80—180°, ausgeführt werden:

a) Man trägt 1 Theil Naphtalin nach und nach in 8 Theile rauchende Schwefelsäure, 24 pCt. SO_3 enthaltend, ein und erhitzt diese Mischung noch einige Stunden auf 180°.

b) In 6 Theile rauchende Schwefelsäure, 40 pCt. SO_3 enthaltend, trägt man 1 Theil Naphtalin mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt, und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden ist.«

Erinnert man sich, dass die Sulfurirung des Naphtalins ein umkehrbarer Process ist und hält die bei der Sulfurirung des α-Naphtylamins auftretenden merkwürdigen Erscheinungen[2]) mit der schon seit den Publicationen von Armstrong und Wynne[3]) nicht mehr unbekannten Thatsache zusammen, dass die α-substituirten Naphtalinsulfosäuren sich bereits bei niederer Temperatur (in wässriger Lösung gegen 110°) hydrolytisch spalten, die sich langsamer bildenden β-Säuren dagegen selbst bei hoher Temperatur (170—180°) sehr beständig sind, so wird

[1]) Guerke und Rudolph, D. R.-P. Nr. 38281 vom 2. September 1885; Friedländer, Bd. I, 385.

[2]) Erdmann, Die Constitution der isomeren Naphtalinderivate. IV, Liebig's Annalen [1893], CCLXXV, 192.

[3]) Proc. Chem. Soc. 1887, 146.

ohne Weiteres klar, dass nach den stark von einander abweichenden Vorschriften a) und b) nicht dieselben Producte entstehen können. In der That erhält man, wenn man die von Guerke und Rudolph angegebenen Beispiele nacharbeitet, wechselnde Gemische von Naphtalinpolysulfosäuren, welche meist reich sind an der bereits oben erwähnten 1.3.6-Naphtalintrisulfosäure, die nach Armstrong und Wynne[1]) ein in Nadeln mit 5 Molekülen Krystallwasser anschiessendes Natriumsalz, ein sehr leicht lösliches Bleisalz und ein Chlorid vom Schmp. 194° liefert. Armstrong und Wynne, die mit Chlorsulfonsäure bei 150° arbeiteten, ist es in Folge dieser hohen Temperatur ebenfalls nicht gelungen, das ursprüngliche Product der Trisulfurirung, nämlich die 1.3.5-Säure, zu fassen. Fischesser[2]), der zuerst von reiner 1.5-Naphtalindisulfosäure ausging, um diese mit rauchender Schwefelsäure weiter zu sulfuriren, hat dagegen wohl einmal reine 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure in Händen gehabt und sie durch die Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes in verdünntem Weingeist, durch ein charakteristisches Benzidinsalz und durch ihr bei 145—148° schmelzendes, in grossen, rhombischen Tafeln krystallisirendes Chlorid ganz richtig gekennzeichnet. Eine zuverlässige Vorschrift für die Darstellung dieser Säure konnte aber Fischesser nicht geben, weil er die zersetzende Wirkung der hohen Sulfurirungstemperatur auf die Säure nicht richtig erkannte.

Darstellung der 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure.

Direct vom Naphtalin ausgehend, in einer Operation reine 1.3.5-Trisulfosäure zu erhalten, gelingt nicht. Man sulfurirt zweckmässig zunächst bei möglichst niedriger Temperatur bis zur 1.5-Naphtalindisulfosäure, reinigt diese nach den trefflichen Angaben der Firma Ewer & Pick[3]) von den gleichzeitig entstandenen Isomeren[4]) und benutzt das reine, bei 120° getrocknete Natriumsalz als Ausgangsmaterial für die Trisulfosäure.

In einem mit kräftigem Rührwerk und gutschliessendem Deckel versehenen eisernen Gefäss wurden unter äusserer Kühlung mit Eis 2000 g 1.5-naphtalindisulfosaures Natrium in 3 kg Schwefelsäuremonohydrat durch einen Tubus eingetragen, sodass die Temperatur nicht über 50° stieg. In einer Stunde war diese Operation beendet; der Rührer ging dabei zum Schluss etwas schwer, aber ein völliges Festwerden der Masse erfolgte trotz der geringen Menge des Lösungs-

[1]) Proc. Chem. Soc. 1887, 146.

[2]) Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. IV, 516.

[3]) Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication Bd. II, 245.

[4]) Von diesen entsteht bei sorgfältiger Kühlung viel weniger, als Friedländer gelegentlich (Fortschr. d. Theerfarbenfabr. Bd. II, 255) angiebt.

mittels nicht. Im Laufe einer weiteren Stunde wurden dann 2.8 kg 67-procentiges Oleum[1]) zugegeben, mit der Vorsicht, dass die Temperatur auch jetzt nicht über 50° stieg. Sobald Oleum zulief, ging der Rührer wieder leichter und schliesslich wurde die Masse ganz dünnflüssig. Man erhitzte dann noch 3½ Stunden auf 90° im Wasserbade, während das Rührwerk ständig im Gange blieb, liess nun erkalten und rührte zur Zerstörung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids 400 g Eis ein, worauf die Reactionsmasse ein specifisches Gewicht von 66° Bé. zeigte.

Die Sulfurirung war trotz der innegehaltenen niedrigen Temperatur von 90° eine vollkommene, wie die Analyse zeigte.

Eine Probe der Schmelze, mit reinem Baryumcarbonat und reiner Soda in Natriumsalz verwandelt, ergab 22.17 Schwefel, während sich für naphtalintrisulfosaures Natrium 22.14 pCt. berechnen. Da das Product von anorganischem Schwefel vollkommen frei war, beweist diese Zahl, dass reine Trisulfosäure in der Schmelze vorlag.

Wird die Schmelze gekalkt und in Natriumsalz verwandelt, so erhält man an bei 125° getrocknetem Product etwas mehr, als das Gewicht des angewandten 1.5-naphtalindisulfosauren Natriums betrug. Um daraus die freie Säure zu erhalten, wird das Natriumsalz in das Chlorid verwandelt, dieses mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt, dann mit 10 Theilen Weingeist eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Entweichen der Salzsäure hinterbleibt die 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure als ein farbloser Syrup.

Eigenschaften der 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure und ihrer Salze.

Die freie 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure ist ausserordentlich leichtlöslich und zeigt nur in ganz reinem Zustande Neigung zur Krystallisation. Im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt, dampft sie meist zu einem harten, farblosen Gummi ein, der aber an der Luft binnen kurzer Zeit durch Wasseranziehung vollständig zu einem wasserklaren dünnflüssigen Oel zerfliesst. Die Säure erinnert in ihrem Verhalten an die stärksten nichtflüchtigen Mineralsäuren: ihre concentrirte wässrige Lösung zerstört die Cellulose (Filtrirpapier oder Baumwolle) unter Verkohlung und zersetzt Chlornatrium unter lebhaftem Aufschäumen. Von ihren Salzen wurden diejenigen mit organischen Basen näher untersucht, da frühere, in Gemeinschaft mit Süvern[2]) ausgeführte Arbeiten gezeigt hatten, dass namentlich die

[1]) Gehalt an freiem SO_3. Vergl. diese Berichte 26, 1893.

[2]) Constitution der isomeren Naphtalinderivate; Ann. d. Chem. [1890], 275, 297.

aromatischen Amine sich besonders zur Charakterisirung der Naphtalinsulfosäuren eignen.

Anilinsalz. Wird Anilin mit einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung der freien 1.3.5-Trisulfosäure versetzt, bis die Flüssigkeit Congopapier eben bläut, so geht die Base unter spontaner Erwärmung in Lösung und beim Wiedererkalten krystallisirt das neutrale Salz der Trisulfosäure mit 3 Mol. Anilin in seidenglänzenden, concentrisch gruppirten, weissen Spiessen. Das Salz ist in Wasser leicht, in Kochsalzlösung schwer löslich. Die Krystalle sind luftbeständig und nicht hygroskopisch. Sie enthalten kein Krystallwasser.

0.6526 g (umkrystallisirt) gaben bei der Oxydation mit Natronhydrat und Salpeter im Silbertiegel 0.7019 $BaSO_4$ entsprechend 14.78 pCt. Schwefel; für $C_{28}H_{29}O_9N_3S_3$ berechnen sich 14.85 pCt.

Dasselbe Salz lässt sich in sehr bequemer Weise durch doppelten Umsatz erhalten. Trägt man in eine concentrirte heisse Lösung von rohem 1.3.5-naphtalintrisulfosaurem Natrium festes Anilinchlorhydrat ein, so erhält man reichliche Krystallisationen, welche zwar noch chlorhaltig sind (Schwefelgehalt schwankend von 11—14 pCt.), aber beim Umkrystallisiren ganz rein werden.

0.3608 g Sbst.: 0.3847 g $BaSO_4$.
0.4229 g Sbst.: 0.4763 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{29}O_9N_3S_3$. Ber. S 14.85, Gef. S 14.64, 14.34[1]).

Diese Umsetzung eignet sich vorzüglich zur Gehaltsbestimmung von 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure. $^1/_{100}$ Mol.-Gew. der zu untersuchenden Natriumsalze (4.4 g) wird in 20 ccm heissem Wasser gelöst, $^3/_{100}$ Mol.-Gew. trocknes salzsaures Anilin (3.9 g) eingetragen, zur Krystallisation in Eiswasser gestellt, nach 2 Stunden abgesaugt und im Vaccumexsiccator getrocknet. Die Ausbeuten werden gleichmässiger, wenn man nochmals aus gemessenen Mengen (10 ccm) Wasser umkrystallisirt, wodurch das Anilinsalz aschenfrei wird.

angew. Na-Salz	Ausbeute an Anilinsalz			
	Rohproduct		umkryst. aus 10 ccm Wasser	
	I.	II.	I.	II.
	4.2	4.32	2.50	2.33

Wird die Temperatur bei der Sulfurirung über 100° gesteigert, so verunreinigt sich die 1.3.5-Trisulfosäure je nach der Dauer der Operation in mehr oder minder hohem Maasse mit anderen Producten, welche leichter lösliche Anilinsalze bilden, und die Ausbeute an Rohproduct sinkt daher auf 3.0—3.8 g, die an umkrystallisirtem Product auf 1.9—2.0 g.

[1]) Bei dieser Analyse war etwas zu wenig Salpeter zugesetzt worden.

Das *p*-Toluidinsalz der 1.3.5-Naphtalinsulfosäure ist sehr leicht löslich; es krystallisirt langsamer und weniger schön, als das Anilinsalz.

Das Benzidinsalz,

$$2\,C_{10}H_7(SO_3H)_3 + 3\,H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 + 4\,aq$$

ist bereits von Fischesser[1]) analysirt worden.

Das Dianisidinsalz krystallisirt aus einer stark essigsauren Lösung von Dianisidin auf Zusatz der freien Trisulfosäure langsam, aber sehr reichlich, in kurzen, ziemlich derben Nadeln.

476. E. Schulze und E. Winterstein: Ueber die Constitution des Arginins.

(Eingegangen am 13. November.)

Wie von uns nachgewiesen wurde[2]), liefert das Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff und Ornithin (Diamidovaleriansäure). Auf Grund dieser Wahrnehmung erklärten wir es für wahrscheinlich, dass dem Arginin die Constitutionsformel $NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$ zukomme; auch wiesen wir darauf hin, dass man vielleicht durch Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin das Arginin synthetisch werde darstellen können. Die Richtigkeit dieser Vermuthung haben wir jetzt durch das Experiment beweisen können.

Als Ausgangsmaterial diente für unsere Versuche das Chlorhydrat des Ornithins, dargestellt durch Kochen von reiner Ornithursäure mit concentrirter Salzsäure. Dieses Chlorhydrat wurde durch Hinzubringen der berechneten Menge reinen Silbersulfats in das Sulfat, letzteres mit Hülfe der zur Ausfällung der Schwefelsäure erforderlichen Barythydrat-Quantität in die freie Base umgewandelt. Der unter Abhaltung der Luft filtrirten Ornithin-Lösung setzten wir nun die berechnete Cyanamid-Menge (1 Mol.-Gew.), sowie einige Tropfen Barytwasser[3]) zu und liessen sie dann unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure zum Syrup eindunsten. Als in der Flüssigkeit kein Cyanamid mehr nachzuweisen war[4]), wurde sie mit Salpetersäure neutralisirt; dann fügten wir Silbernitrat zu. Ein dadurch hervor-

---

[1]) Alfred Fischesser & Co, P. A. F. 7059 vom 11. September 1893.

[2]) Diese Berichte 30, 2879; Zeitschr. für physiolog. Chem. 26, 1.

[3]) Das Barytwasser sollte dazu dienen, etwa vorhandene Kohlensäure zu binden.

[4]) Zum Nachweis des Cyanamids diente die Reaction, welche Letzteres mit ammoniakalischer Silberlösung giebt.

gebrachter Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat mit mehr Silbernitrat und Barytwasser versetzt, um Arginin nach Kossel's Verfahren zu fällen. Der bräunliche Niederschlag wurde, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelsilber abfiltrirte alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt und hierauf zum Syrup eingedunstet. Da dieser Syrup keine Krystalle lieferte, so sättigten wir ihn, nach Zusatz von Wasser, in der Wärme mit Kupferhydroxyd. Die dabei entstandene, tiefblaue Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten dunkelblaue Krystalle, welche von der ziemlich dickflüssigen Mutterlauge getrennt und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Das in dieser Weise erhaltene Product stimmte in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit Kupferargininnitrat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$, überein. Es krystallisirte, ebenso wie Letzteres, in der Regel in kugeligen, aus sehr dünnen Prismen bestehenden Aggregaten von charakteristischem Aussehen und besass den gleichen Schmp. (112—114°)[1]. Die Analyse lieferte Zahlen, die der obigen Formel entsprechen:

Ber. N 23.78, Cu 10.77, H_2O 9.15.
Gef. » 23.91, » 10.64, » 9.41.

Das bei Zerlegung dieser Kupferverbindung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Nitrat bildete, wie das Argininnitrat, kleine, weisse, nadelförmige Krystalle, welche gleichzeitig mit einer Probe jenes Nitrats schmolzen[2]. Die wässrige Lösung des Nitrats gab folgende Reactionen:

Mit Phosphorwolframsäure: starke weisse Fällung.

Mit Phosphormolybdänsäure: gelbliche Fällung, löslich im Ueberschuss des Reagens

Mit Kaliumwismuthjodid: rothe Fällung.

Mit Kaliumquecksilberjodid: keine Fällung; auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge entsteht aber ein starker weisser Niederschlag.

Die gleichen Reactionen giebt das Argininnitrat.

Schliesslich haben wir noch ein Pikrat dargestellt, indem wir eine wässrige Lösung des Carbonats der Base[3] mit weingeistiger Pikrinsäure-Lösung neutralisirten. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser stimmte dieses Pikrat im Aussehen vollständig mit Argininpikrat überein und schmolz gleichzeitig mit letzterem unter Zersetzung bei 205°.

[1] Bei Ausführung aller oben mitgetheilten Schmelzpunktsbestimmungen wurden je 2 Capillarröhrchen, von denen das eine die entsprechende Argininverbindung, das andere die auf ihre Identität mit letzterer zu prüfende Substanz enthielt, gleichzeitig im gleichen Bade erhitzt.

[2] Das Argininnitrat besitzt aber keinen constanten Schmelzpunkt.

[3] Die Base wurde durch Fällung mit Phosphorwolframsäure aus der Lösung des Nitrats abgeschieden, der Niederschlag mit Barytwasser zersetzt.

Die im Voranstehenden mitgetheilten Versuchsergebnisse beweisen, dass in der mit Cyanamid versetzten Ornithin-Lösung Arginin sich gebildet hatte. Die Ausbeute an dieser Base war nicht gross; sie betrug nur 15 pCt. vom Gewicht des Ornithins. Wir erinnern daran, dass auch bei der synthetischen Darstellung des Kreatins aus Cyanamid und Sarkosin durch Volhard [1]) eine relativ niedrige Ausbeute (20 pCt. vom Gewicht des Sarkosins) erhalten wurde.

Auch beim Erhitzen von Ornithin mit Cyanamid in wässriger Lösung auf ca. 80° bildete sich Arginin; doch war die Ausbeute an dieser Base auch in diesem Falle nur eine geringe.

Da das von uns als Ausgangsmaterial verwendete salzsaure Ornithin aus Ornithursäure, letztere aber aus dem bei der Spaltung von Arginin durch Barytwasser erhaltenen Ornithin dargestellt worden war, so ist es nicht überflüssig, den Beweis dafür beizubringen, dass dieses Ausgangsmaterial völlig frei von Arginin war. Dieser Beweis liegt in folgenden Thatsachen: 1. Das salzsaure Ornithin gab nicht die sehr empfindliche Arginin-Reaction mit Kaliumquecksilberjodid und Natronlauge. 2. Als wir 0.5 g des salzsauren Ornithins mit Hülfe von Silbernitrat in Ornithinnitrat verwandelten und die wässrige Lösung des letzteren mit Silbernitrat versetzten, wurde kein Arginin gefällt (die bei Behandlung des braunen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung gab keine Fällung mit Phosphorwolframsäure).

Der von uns erbrachte Nachweis, dass bei Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin Arginin sich bildet, spricht für die Zulässigkeit unserer Arginin-Formel. Doch geben unsere Versuche selbstverständlich keine Entscheidung über die Stellung der beiden Amidogruppen im Ornithin. Ist aber die Stellung dieser Gruppen so, wie wir es angenommen haben, so ist zu erwarten, dass bei der Zersetzung des Ornithins Pyrrolidin durch Ringschliessung sich bilden kann. Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Ornithin erhielten wir in der That, jedoch nur in sehr geringer Quantität, ein Product, welches im Geruch dem Pyrrolidin ähnlich ist und auch die Reactionen dieser Base mit Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid und Goldchlorid giebt; das daraus dargestellte Golddoppelsalz schmolz jedoch, und zwar nicht ganz scharf, bei 200°, während das Chloraurat des Pyrrolidins bei 206° schmilzt. Der Unterschied in den Schmelzpunkten rührt aber vielleicht nur davon her, dass unser Product noch unrein war.

Uebrigens haben schon Ellinger's [2]) interessante Versuche über die Bildung von Putrescin aus Ornithin zu der Schlussfolgerung ge-

[1]) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in München, 1868, 2, 472.

[2]) Diese Berichte 31, 3183.

führt, dass die Amidogruppen im Ornithin sich in der α, δ-Stellung befinden.

Es wird von Interesse sein, zu prüfen, ob Diamidopropionsäure mit Cyanamid eine dem Arginin verwandte Base liefert, und ob man entsprechende Synthesen auch mit aromatischen Diamidosäuren ausführen kann. Versuche darüber sind von uns in Angriff genommen.

Eine ausführlichere Mittheilung über die Resultate unserer, im Vorangehenden kurz beschriebenen Versuche soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie veröffentlicht werden.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

---

477. Julius Tafel: Ueber Desoxytheobromin.

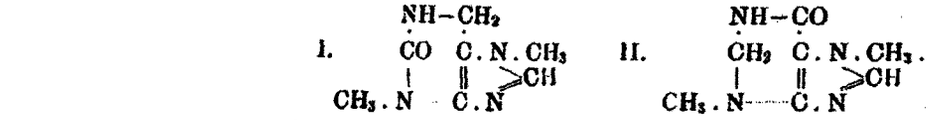
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. November.)

Gleich dem Caffeïn[1]) lässt sich auch das Theobromin in schwefelsaurer Lösung ziemlich glatt elektrolytisch reduciren und zwar entsteht wie bei jenem als einzig fassbares Product ein sauerstoffärmerer Körper nach der Gleichung:

$$C_7H_8N_4O_2 + 4H = C_7H_{10}N_4O + H_2O.$$

Ich nenne das Product Desoxytheobromin. Je nachdem die Sauerstoffentziehung in Stellung 2 oder 6 des Theobromins erfolgt, wird man dem Desoxykörper eine der Formeln:



zuerkennen.

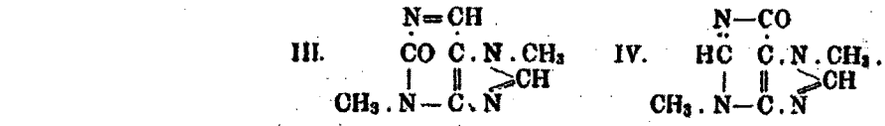
Das Desoxytheobromin zeigt gleich dem entsprechenden Caffeïnderivat ein grosses Krystallisationsvermögen und stimmt mit jenem auch in einer Reihe von chemischen Eigenschaften, so z. B. in der grossen Oxydirbarkeit, überein. Unter leicht zu erreichenden Bedingungen lässt sich die Oxydation so leiten, dass nur ein 1 Sauerstoffatom pro Molekül in Reaction tritt, indem 2 Wasserstoffatome abgespalten werden nach der Formel:

$$C_7H_{10}N_4O + O = C_7H_8N_4O + H_2O.$$

Das Product ist eine gut krystallisirende, gegen Oxydationsmittel sehr beständige Base. Es war von vornherein die wahrscheinlichste Auffassung dieser Reaction, dass sie eine Rückkehr von der Hydropurin- in die Purin-Reihe bedeute. Je nachdem die Formel I oder II

[1]) Diese Berichte 32, 68.

für Desoxytheobromin gilt, dürfte man also für das Oxydationsproduct eine der Formeln:



aufstellen, wonach es entweder das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin oder das 3.7-Dimethyl-6-oxypurin sein musste. Diese beiden Oxypurinderivate sind bisher noch nicht bekannt. Aber die Arbeiten von Emil Fischer haben das 7-Methyl-2-oxypurin[1]) kennen gelehrt, welches aus dem 7-Methyljodpurin oder 7-Methylchlorpurin gewonnen werden kann. Die Methylirung dieses Körpers muss nun zum 3.7-Dimethyl-2-oxypurin führen, da dem Methyl keine andere Stellung als 3 zu Gebote steht. Ich habe die Methylirung ausgeführt, und das Product hat sich mit dem Oxydationsproduct des Desoxytheobromins identisch erwiesen. Damit ist also für das Desoxytheobromin selbst die Formel I festgestellt[2]), es ist als 3.7-Dimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin zu bezeichnen.

Die Reduction des Theobromins zum Desoxykörper und die nachherige Oxydation des Letzteren eröffnet einen Weg von der Xanthinreihe in die Reihe der 2-Oxypurine, welcher allgemein gangbar zu sein scheint. Ich habe solche Versuche bisher mit Erfolg auf das Xanthin, Heteroxanthin und 3-Methylxanthin ausgedehnt[3]) und werde bald Näheres darüber berichten.

Desoxytheobromin (3.7-Dimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin).

Seit der oben citirten ersten Publication über die elektrolytische Reduction säureamidartiger Körper habe ich an Hand einer einfachen und bequemen Methode den Verlauf solcher Reductionen eingehend untersucht und dabei gefunden, dass er in weit höherem Maasse von Material und Oberflächenbeschaffenheit der Kathode abhängig ist, als dies von vornherein anzunehmen war. Die Resultate dieser Untersuchung sollen an anderer Stelle ausführlicher behandelt werden[4]). Ausserdem aber beabsichtige ich, in nächster Zeit in einer besonderen Abhandlung dieser Berichte die Methode der elektrolytischen Reduction, wie ich sie mir auf Grund jener Erfahrungen ausgearbeitet habe, sammt den verwendeten Apparaten und unter besonderer Berück-

[1]) Diese Berichte 31, 2555.

[2]) Ich habe inzwischen gemeinschaftlich mit Hrn. Weinschenk den analogen Beweis für das Desoxyheteroxanthin durchgeführt, welches direct das Fischer'sche 7-Methyl-2-oxypurin liefert.

[3]) Vgl. auch die folgende Abhandlung.

[4]) Einen kurzen Bericht über diese Arbeit habe ich der chemischen Section der Naturforscherversammlung in München erstattet.

sichtigung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln zu beschreiben, sodass ich mich hier auf kurze Angaben über die Reactionsbedingungen beschränken kann.

Die Reduction des Theobromins wird mit einer Bleikathode und vortheilhaft in 50-procentiger Schwefelsäure vorgenommen, trotzdem eine solche nicht viel mehr, als 100 g im L zu lösen gestattet. Eine concentrirtere Säure anzuwenden, ist bei der Säureempfindlichkeit des Desoxyproductes nicht räthlich. Bei Verwendung einer solchen Lösung von der Concentration 100, Einhaltung einer Temperatur von etwa 20° und Berücksichtigung der später zu beschreibenden Vorsichtsmaassregeln ist die Reduction bei einer Stromstärke von 120 Amp. und einer Kathodenfläche von 1000 qcm pro L Kathodenflüssigkeit in etwa 2 Stunden beendet.

Die reducirte Flüssigkeit ist farblos, färbt sich aber beim Stehen rasch röthlich. Sie wird mit dem doppelten Volumen kalten Wassers verdünnt und zuerst in der Kälte, später unter gelindem Erwärmen mit soviel Baryumcarbonat behandelt, dass etwa $^9/_{10}$ der vorhandenen Schwefelsäure entfernt werden, dann wird warm vom Niederschlag abgesaugt, der Letztere mit warmem Wasser gewaschen und das Filtrat direct oder, wenn nöthig, nach Einengen durch Abdestilliren im Vacuum mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Das Desoxytheobromin fällt dann sofort in fast farblosen, wasserhaltigen Kryställchen aus. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 60—70 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Wenn man das letzte Zehntel Schwefelsäure mit Barythydrat anstatt mit Natronlauge abstumpft, vom Baryumsulfat und ausgefallenem Desoxykörper abfiltrirt und die Mutterlauge zur Trockne verdampft, so bleibt ein bräunlich gefärbter Syrup zurück, aus dem bisher keine krystallisirende Substanz gewonnen werden konnte.

Das rohe Desoxytheobromin wird durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos und rein, wenn bei der Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit vorsichtig verfahren wurde. Ein stark gefärbtes Rohproduct lässt sich nur schwer vollkommen reinigen.

Das aus Wasser krystallisirte Product enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch bei 100° entweichen.

0.6823 g Sbst.: 0.1217 g Verlust.

$C_7H_{10}N_4O, 2H_2O$. Ber. H_2O 17.82. Gef. H_2O 17.84.

Analyse der wasserfreien Substanz:

0.1560 g Sbst.: 0.2915 g CO_2, 0.0843 g H_2O.

0.1435 g Sbst.: 0.2672 g CO_2, 0.0774 g H_2O.

0.0917 g Sbst.: 28.1 ccm N (20°, 733 mm).

0.1042 g Sbst.: 31.4 ccm N (20°, 744 mm).

$C_7H_{10}N_4O$. Ber. C 50.60, H 6.02, N 33.73.

Gef. » 50.96, 50.78, » 6.00, 5.99 » 33.79, 33.73.

Das wasserfreie Desoxytheobromin sintert, im offenen Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, gegen 200° etwas zusammen, färbt sich dann allmählich braun und schwarz und schmilzt gegen 215°. Im Vacuum[1]) lässt sich der Schmelzpunkt schärfer zu 215° bestimmen. Aus wässriger Lösung krystallisirt die Base in steifen dünnen Nadeln oder dünnen Prismen. Ebenso krystallisirt die wasserfreie Substanz beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in Benzol. Von kochendem Wasser sind zur Lösung weniger, als gleiche Theile nöthig, bei 19° dagegen 132 Theile, sodass die Substanz aus Wasser fast ohne Verlust umkrystallisirt werden kann. Auch in heissem Alkohol ist die wasserhaltige Substanz sehr leicht löslich (in weniger, als 2 Theilen), ziemlich leicht in kaltem Alkohol. Von warmem Essigester und Chloroform wird sie nur schwierig aufgenommen. Das wasserfreie Desoxytheobromin löst sich in heissem Alkohol ziemlich schwer, noch schwerer in warmem Benzol und Essigester, leicht dagegen in Chloroform. Von verdünnten Mineralsäuren wird der Körper leicht gelöst, von Alkalien nicht leichter, als von Wasser.

Die wässerige Lösung des Desoxytheobromins reagirt neutral, sie liefert mit Quecksilberkaliumjodid, Cadmiumkaliumjodid und Phosphorwolframsäure keinen Niederschlag. Wismuthkaliumjodid erzeugt einen voluminösen, flockigen, ziegelrothen Niederschlag, der im ersten Moment amorph, beim Stehen fein krystallinisch wird. Die Reaction ist äusserst empfindlich. Die Lösung 1 : 10000 liefert ohne Weiteres noch eine kräftige Fällung, die Lösung 1 : 20000 wenigstens dann, wenn ein grosser Ueberschuss des Reagens vermieden wird. — Phosphormolybdänsäure: schmutzig brauner, beim Stehen nachdunkelnder Niederschlag. — Tannin: harziger, weisser Niederschlag, beim Erwärmen leicht löslich. — Nessler's Reagens: zunächst eine beim Umschütteln wieder verschwindende Trübung, im Ueberschuss zugesetzt, gelatinöser Niederschlag. — Jodjodwasserstoff: sofort braune, amorphe Fällung, welche bald krystallinisch und fast schwarz wird. Beim Erhitzen tritt Lösung zu einer gelbrothen Flüssigkeit ein. — Silbernitrat fällt einen käsigen, aus haarförmigen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht auflöst und beim Erkalten wieder krystallisirt. Auch in verdünnter Salpetersäure ist der Niederschlag leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt farbloses feinkrystallinisches Desoxytheobromin-Mercurichlorid (s. u.), Pikrinsäure ebenso das gelbe Pikrat. — Kaliumpermanganat, sowie Bromwasser werden von der wässerigen Lösung des Desoxytheobromins sofort entfärbt. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung bildet sich rasch ein dunkelbrauner Niederschlag,

[1]) Ann. d. Chem. 301, 305.

z. Th. als Spiegel, dagegen bleibt Fehling'sche Lösung selbst bei kurzem Kochen unverändert. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen reducirt, auch Silberacetat scheidet schon bei gelindem Erwärmen Silber, z. Th. als Spiegel ab, die wässrige Lösung der oben beschriebenen Silbernitratverbindung aber wird nur bei längerem Kochen mit überschüssigem Silbernitrat oxydirt.

Wird das Desoxytheobromin in verdünnter Salzsäure gelöst, mit etwas Kaliumchlorat erwärmt und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft, so liefert der Rückstand mit Ammoniak eine schöne Murexidfärbung.

Von kochender Barythydrat-Lösung wird die Base langsam unter Abspaltung von 1 Mol.-Gew. Kohlensäure zerstört. Die weiteren Producte wurden nicht untersucht. — Schwach saure Lösungen des Desoxytheobromins färben sich beim Stehen an der Luft röthlich. Eine Lösung in 10-procentiger Salzsäure bleibt auch beim Kochen farblos, heisse 50-procentige Schwefelsäure dagegen ruft langsam eine goldgelbe Färbung hervor.

Mit Benzaldehyd reagirt das Desoxytheobromin auch bei dem Siedepunkt des Ersteren nicht, sondern scheidet sich aus der entstehenden Lösung beim Erkalten unverändert wieder ab.

Salze und Metallsalzverbindungen des Desoxytheobromins.

Chlorhydrat. $C_7H_{11}N_4OCl$. — Das Salz wird am schönsten erhalten, wenn die wasserhaltige Base in der fünffachen Menge Alkohol gelöst und etwas mehr, als die berechnete Menge Salzsäure zugegeben wird. Es ist an der Luft nicht zerfliesslich, aber in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisiren grosse Prismen. Alkohol nimmt das Salz auch in der Wärme nur sehr schwer auf.

0.2922 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2046 g AgCl.

$C_7H_{10}N_4OCl$. Ber. HCl 17.98. Gef. HCl 17.77.

Die wässrige Lösung des salzsauren Desoxytheobromins reagirt auf Lakmus, wie Methylorange sauer. Durch Alkali, kohlensaures Alkali oder Ammoniak wird aus ihr, wenn sie nicht gar zu verdünnt ist, die Base krystallinisch gefällt. — Kupferacetat erzeugt in der Lösung des Hydrochlorats bei gelindem Erwärmen eine milchige Trübung, neben welcher beim Erkalten feine, weisse Nädelchen auftreten. Die letzteren sind wohl, analog der beim Desoxycaffeïn analysirten Substanz, eine Verbindung von Desoxytheobromin und Kupferchlorid.

Das Chloroplatinat des Desoxytheobromins fällt aus nicht allzu verdünnter Lösung des Hydrochloruts durch Platinchlorid als goldgelber feinkörniger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen ziemlich leicht auflöst und beim Erkalten in gleicher Form krystallisirt.

Desoxytheobrominpikrat wird auch aus sehr verdünnter wässriger Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäurelösung als goldgelber feinkrystallinischer Niederschlag abgeschieden.

0.1269 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 27.1 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{13}H_{13}N_7O_8$. Ber. N 24.81. Gef. N 24.68.

Das Salz löst sich erst in etwa 600 Theilen kochenden Wassers. Es verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech schwach, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, zersetzt es sich bei etwa 205° unter Gasentwickelung.

Desoxytheobromin - Mercurichlorid, $C_7H_{10}N_4O.HgCl_2$, fällt als dicker, weisser, feinkrystallinischer Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung der Base mit überschüssigem Quecksilberchlorid versetzt.

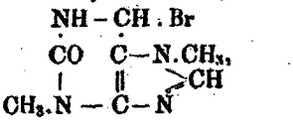
0.1603 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 17.2 ccm N (19.5°, 758 mm).

$C_7H_{10}N_4O.HgCl_2$. Ber. N 12.26. Gef. N 12.26.

Die Verbindung weicht also in der Zusammensetzung von der beim Desoxycaffein[1]) erhaltenen ($C_8H_{12}N_4O, 2HgCl_2$) ab. Die Substanz zersetzt sich zwischen 120° und 150° allmählich und bildet bei 150° eine dickflüssige trübe Masse. In heissem Wasser löst sie sich ziemlich leicht auf und scheidet sich, wenn nicht zu lange erhitzt wird, beim Erkalten unverändert wieder ab. Bei längerem Erhitzen der Lösung fällt langsam Calomel nieder.

Verhalten des Desoxytheobromins gegen Brom.

Die Einwirkung von Brom in wässriger Lösung auf die Base scheint zu einer ganzen Reihe von Spaltungsproducten zu führen, welche bisher nicht näher untersucht worden sind. Unter Wasserausschluss, nämlich in Chloroform- oder Eisessig-Lösung, verläuft dagegen die Bromirung allem Anschein nach so, dass zunächst ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Brom ersetzt wird und das entstehende Monobromdesoxytheobromin,



einen Theil des gebildeten Bromwasserstoffs bindend, als ein wenig beständiges Hydrobromat ausfällt. Dieses erste Product ist, wenn die Mengen nach der Gleichung

$$C_7H_{10}N_4O + 2\,Br = C_7H_9N_4OBr, HBr,$$

[1]) Diese Berichte 32, 76.

gewählt werden, wenig gelb gefärbt. Es verliert im Vacuum über Schwefelsäure Bromwasserstoff und färbt sich langsam roth. Sein Bromgehalt fand sich stets zwischen den für die Formeln $C_7H_9N_4OBr$ und $C_7H_{10}N_4OBr_2$ berechneten Zahlen. Das Product löst sich in etwa 14 Theilen siedender reiner Essigsäure auf und beim Erkalten krystallisirt ein gelblich gefärbtes Salz, welches sehr annähernd den für Monobromdesoxytheobromin sich errechnenden Bromgehalt zeigt.

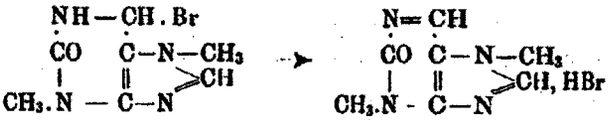
$C_7H_9N_4OBr$. Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.93.

Dieses Product löst sich schon in etwa 6 Theilen kochenden Eisessigs. Ich halte es für das Monobromdesoxytheobromin oder für ein Gemenge desselben mit dem wasserfreien Bromhydrat des Dimethyloxypurins. (Letzteres löst sich in $4^1/_2$ Theilen siedendem Eisessig).

Das ursprüngliche Bromirungsproduct löst sich in heissem Aethyl- und Methyl-Alkohol ebenfalls auf und beim Erkalten erscheinen Krystalle, deren Bromgehalt nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure sich stets niederer ergab, als er dem Monobromdesoxytheobromin entspricht. Ich halte dafür, dass hier ein Gemenge des letzteren Körpers mit wasserhaltigem Dimethyloxypurinhydrobromat vorliegt, welch' letzteres im Vacuum ein Molekül Krystallwasser zurückhält. Die Zahlen für den Brom- und Stickstoff-Gehalt liegen zwischen den für $C_7H_9N_4OBr$ und $C_7H_9N_4OBr, H_2O$ berechneten.

$C_7H_9N_4OBr$	Ber. N 22.85.	Br 32.55.
$C_7H_{11}N_4O_2Br$.	Ber. N 21.29.	Br 30.42.
	Gef. N 22 29, 22.27.	Br 31.85, 31.65.

Beim Umkrystallisiren des ursprünglichen Bromirungsproductes sowohl aus Eisessig, als aus Alkohol, nehme ich also zum Mindesten eine theilweise Umlagerung im Sinne folgender Gleichung an.



Diese Umlagerung wird vollständig, sobald eine der genannten Krystallisationen mit Wasser behandelt wird. Es genügt, sie mit der gleichen Menge Wasser zu erwärmen und die Lösung mit Alkohol zu versetzen, um in reichlicher Menge sehr reines wasserhaltiges 3.7-Dimethyl-2-oxypurinhydrobromat auskrystallisiren zu sehen.

Wenn in Chloroform- oder Eisessig-Lösung mehr als ein Molekül Brom auf ein Molekül Desoxytheobromin einwirkt, so entstehen rothgelb gefärbte Niederschläge, welche beim gelinden Erwärmen mit Aceton in farblose, ihrerseits mit Wasser wieder Dimethyloxypurinhydrobromat liefernde Salze übergehen und sich damit als Perbromide

charakterisiren. Beim Erwärmen mit Wasser lösen sie sich langsam zu einer farblosen Flüssigkeit. Auch hierbei scheint, wie bei der directen Bromirung einer wässrigen Lösung mit überschüssigem Brom, Spaltung des Moleküls einzutreten.

3.7-Dimethyl-2-oxypurin.

Die Oxydation des Desoxytheobromins in wässriger Lösung scheint meist eine tiefgehende Spaltung des Moleküls herbeizuführen. Ich habe solche Oxydationen bisher nicht näher untersucht. Durch überschüssiges Silberacetat lässt sich aber auch in wässriger Lösung recht glatt die Oxydation zum Dimethyloxypurin durchführen. Als Darstellungsmethode des Letzteren ist jedoch die eben besprochene Bromirung in Eisessiglösung oder endlich die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf eine solche Lösung vorzuziehen.

Oxydation mit Silberacetat. 2 g Desoxytheobromin wurden mit 80 g Wasser und 8 g Silberacetat etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, dann ebenso lange über freier Flamme erwärmt, wobei sich reichlich Silber abschied. Das warme Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entsilbert und zur Trockne verdampft. Es blieben nach dem Trocknen bei 100° 1.6 g einer wenig gefärbten Masse zurück, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reines Dimethyloxypurin lieferte.

Oxydation mit Brom. 5 g scharf getrocknetes Desoxytheobromin wird durch gelindes Erwärmen in 30 ccm reinem Eisessig gelöst und unter Kühlung und kräftigem Schütteln 4.8 g Brom in 20-proc. Eisessiglösung anfangs ziemlich rasch, dann langsamer zutropfen gelassen. Dabei schied sich ein schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, dessen Farbe gegen Schluss etwas dunkler wurde. Seine Menge betrug 6.5 g. Er wurde mit der gleichen Menge Wasser erwärmt, dann 6 Theile heissen Alkohols zugegeben, mit Thierkohle kurze Zeit gekocht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten reines Dimethyloxypurinhydrobromat in einer Ausbeute von 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge ab.

Oxydation mit Bleisuperoxyd[1]). 6 g wasserfreies Desoxytheobromin wurden in 60 g Eisessig gelöst, die Lösung gekühlt, bis ein Theil des Eisessigs erstarrt war und dann unter stetem Schütteln 9.6 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen eingetragen. Anfangs wird dasselbe fast momentan gelöst, später etwas langsamer. Die Reaction ist mit starker Wärmeentwickelung verbunden, durch Eiskühlung wird dafür gesorgt, dass stets etwas krystallisirte Essig-

[1]) Bleisuperoxyd und Eisessig ist meines Wissens bisher nicht als Oxydationsmittel angewandt worden. Nach der auffallend glatten Wirkung desselben im vorliegenden Falle glaube ich, dass es bei manchen ähnlichen Oxydationen gute Dienste thun dürfte.

säure vorhanden ist. Ein kleiner Theil des Bleisuperoxyds bleibt schliesslich auch nach längerem Schütteln ungelöst. Von diesem wird abfiltrirt, das Filtrat mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das schwach gefärbte Filtrat wird zur Trockne abgedampft und der Rückstand zur völligen Entfernung der Essigsäure unter mehrmaligem Verreiben bei 110° getrocknet. Er besteht dann aus etwas gelb gefärbtem Dimethyloxypurin. Zur Reinigung wird er aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute an umkrystallisirtem, nur noch schwach gelblich gefärbtem Product betrug etwa 75 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin krystallisirt aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung in farblosen Blättchen oder Prismen, welche, zwischen Papier getrocknet, ein fettig anzufühlendes Krystallpulver bilden. Dieselben enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, welche langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch bei 100° entweichen.

0.7988 g: 0.1445 g Verlust.
0.8258 g: 0.1488 g Verlust.

$C_7H_8N_4O$, $2H_2O$. Ber. H_2O 18.00. Gef. H_2O 18.09, 18.02.

0.1578 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2942 g CO_2, 0.0706 g H_2O.
0.0965 g Sbst.: 29.0 ccm N (21°, 757 mm).

$C_7H_8N_4O$. Ber. C 51.22, H 4.82, N 34.15.
Gef. » 51.01, » 4.99, » 34.07.

Das wasserfreie Dimethyloxypurin sintert beim Erhitzen gegen 250° etwas zusammen und schmilzt bei 256—257° (uncorr.). Bei einigem Verweilen im heissen Bade färbt sich die Probe schwarz. Beim Uebergiessen mit Wasser erwärmt sich die wasserfreie Substanz ziemlich stark und löst sich schon in weniger als der gleichen Menge heissen Wassers, ist aber auch in kaltem Wasser sehr viel leichter löslich, als das Desoxytheobromin. Die wasserfreie Base braucht von siedendem, reinem Alkohol etwa 22 Theile, von kochendem Chloroform 60—70 Theile zur Lösung, in heissem Essigester löst sie sich sehr schwer, noch schwerer in Benzol.

Die wässrige Lösung des Dimethyloxypurins reagirt neutral. Pikrinsäure, Cadmiumkaliumjodid, Quecksilberkaliumjodid, Phosphorwolframsäure erzeugen in etwa 5-proc. Lösung keinen Niederschlag. Wismuthkaliumjodid erzeugt in der Kälte einen amorphen, rothbraunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen, je nach seiner Menge, vorübergehend auflöst, um dann rasch zu krystallisiren, oder aber sich direct in prächtige, zinnoberrothe Krystalle umwandelt. Dieselben bestehen für gewöhnlich aus flächenreichen Prismen und Pyramiden, unter denen sich einzelne, charakteristische, sechsseitige Tafeln mit einem spitzen Winkel von 85—90°

finden [1]). Letztere überwiegen, wenn man eine verdünnte Lösung der Base mit wenigen Tropfen des Reagens fällt, gelinde erwärmt, bis eben Lösung eingetreten ist, und dann stehen lässt. Beim Kochen der Flüssigkeit verfärben sich die zinnoberrothen Krystalle, ohne sich zu lösen. Phosphormolybdänsäure: schwach gelblicher, feinpulveriger, nicht deutlich krystallinischer Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert. Tanninlösung: dicker harziger Niederschlag, löslich im Ueberschuss des Reagens. Nessler's Reagens: rostbraune Fällung. Jodjodwasserstoff: fast schwarzer Niederschlag. Eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium erzeugt eine rostgelbe Färbung. Silbernitrat liefert mit einer 5-proc. Lösung des Dimethyloxypurins erst bei einigem Stehen schwere, farblose, spiessige Krystalle ohne scharf ausgebildete Flächen. Quecksilberchlorid erzeugt einen dichten, aus feinen, farblosen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der beim Erhitzen ziemlich schwer in Lösung geht und beim Erkalten als lange dünne Nadeln wiedererscheint. Kaliumpermanganat wird in der Kälte von der Lösung des Dimethyloxypurins nur langsam, Bromwasser dagegen sofort entfärbt. Letzteres erzeugt auch im Ueberschuss zugesetzt keinen Niederschlag. Mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure oxydirt, liefert das Dimethyloxypurin eine deutliche Murexidreaction. Von Mineralsäuren wird die Base leicht aufgenommen, dagegen ist sie in Alkalien nicht leichter löslich, als in Wasser. Die Salze mit Mineralsäuren sind zum grossen Theil schön krystallisirt.

Salze des 3.7-Dimethyl-2-oxypurins.

Hydrochlorat. — Dasselbe krystallisirt aus einer concentrirten wässrigen Lösung der Base bei Zusatz von Salzsäure und Alkohol langsam in stark lichtbrechenden, farblosen Prismen. Es ist in reinem Alkohol unlöslich, in Wasser leichtlöslich.

0.2639 g vacuumtrockene Sbst.: 0.1846 g AgCl.

$C_7H_9N_4OCl$. Ber. Cl 17.70. Gef. Cl 17.30.

Hydrobromat. — Die Darstellung des Hydrobromats aus dem Desoxytheobromin ist oben beschrieben. Zur Reinigung wurde das Salz mehrmals in wenig heissem Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Es hat dann die Zusammensetzung $C_7H_{11}N_4O_2Br$ und enthält ein Molekül Krystallwasser, welches im Vacuum über Schwefelsäure nicht, rasch jedoch bei 100° entweicht.

0.2846 g vacuumtrockene Sbst.: 0.2023 g AgBr.
0.1496 » Sbst.: 27.7 ccm N (20°, 743 mm).
0.1247 » » : 23.65 ccm N (21°, 740 mm).
0.9561 » verloren bei 100° 0.0671 g.
0.4493 » » » 100° 0.0310 «.

[1]) Der Winkel wurde unter einem mit Fadenkreuz und Gradtheilung versehenen Mikroskop an einer Reihe von Krystallen bestimmt.

$C_7H_9N_4OBr, H_2O$. Ber. Br 30.12, N 21.29, H_2O 6.81.
Gef. » 30.25, » 21.15, 20.98, » 7.02, 6.90.

0.2906 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2225 g AgBr.
$C_7H_9N_4OBr$. Ber. Br 33.65. Gef. Br 32.56.

Das zur letztangeführten Wasser- und Brom-Bestimmung verwendete Salz war aus durch Silberacetat bereitetem Dimethyloxypurin durch Lösen in Bromwasserstoffsäure und Fällen mit Alkohol bereitet.

Das Hydrobromat krystallisirt aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung direct, aus verdünnterer nach Zusatz von Alkohol in grossen farblosen Prismen. Es ist in heissem Wasser äusserst leicht löslich. Dagegen löst sich das wasserfreie Salz in reinem Alkohol nur ganz wenig, von kochendem Eisessig sind zu seiner Lösung 4.5 Theile, also wesentlich weniger nöthig, als zur Lösung der primären Bromirungsproducte des Desoxytheobromins (*s. oben*).

Bisulfat. — Dasselbe wird aus einer concentrirten Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure durch Alkohol sofort krystallinisch gefällt. Es enthält kein Krystallwasser.

0.3362 g Sbst.: 0.2968 g $BaSO_4$.
$C_7H_8N_4O, H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 37.45. Gef. H_2SO_4 37.09.

Pikrat. Das Salz krystallisirt bei längerem Stehen in centimeterlangen, steifen, dünnen Prismen in gestreckter Form, wenn man die Base mit der berechneten Menge Pikrinsäure in concentrirter warmer Lösung zusammenbringt. Die Prismen enthalten Krystallwasser, welches sie langsam im Vacuum, rasch bei 100° abgeben.

0.8137 g Sbst. verloren 0.0361 g.
$C_{13}H_{11}N_7O_8, H_2O$. Ber. H_2O 4.38. Gef. H_2O 4.44.

0.1096 g bei 100° getrocknete Sbst.: 24.2 ccm N (20°, 747 mm).
$C_{13}H_{11}N_7O_8$. Ber. N 24.94. Gef. N 24.83.

Das Pikrat ist in warmem Wasser leicht löslich.

Chloroplatinat. — Wenn eine Lösung des Dimethyloxypurins in überschüssiger verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt wird, so fällt meist zunächst nichts aus. Beim Reiben mit dem Glasstab erfolgt dann plötzlich Krystallisation des charakteristischen Doppelsalzes. Es enthält kein Krystallwasser.

0.2067 g Sbst.: 0.0540 g Pt.
$(C_7H_9N_4O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.42. Gef. Pt 26.12.

Das Chloroplatinat löst sich bei 16.5° in 321 Theilen Wasser, bei Siedetemperatur in etwa 34 Theilen. Es krystallisirt aus concentrirteren Lösungen beim Erkalten (oder auch direct bei der Entstehung) in millimeterlangen, goldgelben, gut ausgebildeten, flächenreichen Prismen mit schiefen Endflächen. Aus verdünnteren Lösungen, besonders bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid, krystallisiren tafelförmige Kryställchen, welche unter dem Mikroskop als

spitze Rhomben mit zwei bandartig verstärkten Seiten erscheinen. Ihr spitzer Winkel ist unter dem Mikroskop bequem messbar zu 55—58°. Die Krystalle sind stark doppelbrechend und zeigen prächtige Farben. Der Auslöschwinkel gegen die Richtung der nicht bandartig verstärkten Kanten wird verschieden gefunden, je nachdem die Krystalle auf der einen oder anderen Endfläche aufliegen. Bei solchen, bei denen sich stumpfer Winkel und bandartige Seite im Sinne des Uhrzeigergangs folgen, wurde er im Mittel zu 25°, bei den übrigen zu 20° gefunden[1]). Die bequeme Bestimmbarkeit dieser Zahlen machen das Chloroplatinat zur Identificirung des 3.7-Dimethyl-2-oxypurins besonders brauchbar (vgl. unten).

Methylirung des 7-Methyl-2-oxypurins.

Das 7-Methyl-2-oxypurin habe ich aus 7-Methyl-2.6-dichlorpurin[2]) nach den von Emil Fischer angegebenen Methoden[3]) über das 7-Methyl-2-chlorpurin dargestellt. 0.4 g desselben wurden in 2.65 ccm Normalkalilauge gelöst und mit 0.4 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 60—80° geschüttelt, bis das Jodmethyl verschwunden war (etwa 30 Minuten). Die Lösung reagirte noch minimal alkalisch und wurde durch einen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure neutralisirt.

Beim Abdampfen hinterblieb ein Syrup, der auch bei längerem Stehen nur zum kleinsten Theil krystallinisch wurde. Zur Entfernung des Jodkaliums wurde der Syrup mit Wasser aufgenommen und frischgefälltes Silberoxyd zugesetzt, bis es nicht mehr angegriffen wurde. Das Filtrat vom Silberjodid wurde mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne verdampft und mehrmals mit heissem Alkohol ausgezogen. Dieser hinterliess beim Verdampfen einen wenig gefärbten Rückstand, welcher nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Trocknen bei 100° beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen genau das gleiche Verhalten zeigte, wie eine am selben Thermometer erhitzte Probe von Dimethyloxypurin aus Desoxytheobromin (Sintern bei 250°, Schmelzen bei 256° uncorr.). Zur weiteren Identificirung wurde das Methylirungsproduct in das Platindoppelsalz übergeführt und dieses unter dem Mikroskop mit dem oben beschriebenen Präparat aus Desoxytheobromin verglichen. Da die sämmtlichen, dort angegebenen Zahlen hier ganz ebenso wieder gefunden wurden, ist die Identität der beiden Präparate trotz der geringen Menge des zur Verfügung gestandenen Methylirungsproductes ausser allen Zweifel gestellt.

---

[1]) Die Zahlen sind als Mittel aus je einer Reihe von Beobachtungen an verschiedenen Krystallindividuen berechnet.

[2]) Das Präparat verdanke ich der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof.

[3]) Diese Berichte 32, 2557 und 2559

Die weitere Einwirkung von Jodmethyl auf das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin führt wahrscheinlich zu einem Gemische zweier Jodmethylate, von denen eines das Jodmethyl am Stickstoff 1 angelagert enthält. Näheres darüber wird in der folgenden Abhandlung mitgetheilt.

Bei diesen Versuchen hat mich Hr. Dr. Albert Veit eifrigst unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

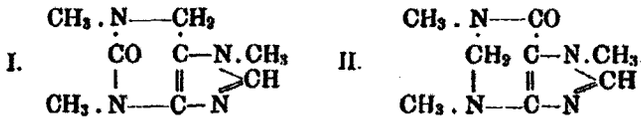
---

478. Thomas B. Baillie und Julius Tafel: Ueber Desoxycaffeïn.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. November.)

Zu Beginn dieses Jahres[1]) haben wir darüber berichtet, dass das Caffeïn in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reducirt werden kann zu dem sauerstoffärmeren Körper $C_8H_{12}N_4O$, den wir Desoxycaffeïn genannt haben. Wir haben dieses Reductionsproduct als den leichtest zugänglichen Repräsentanten einer neuen Körperklasse, der Dihydrooxypurine, einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen, vorzüglich mit dem Ziele, sichere Anhaltspunkte für die Wahl zwischen den beiden, von vornherein gleich wahrscheinlichen Formeln:



I.

II.

zu finden.

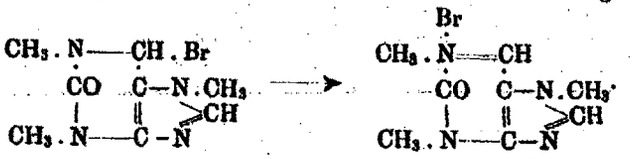
Die Untersuchung hat zu Gunsten der Formel I entschieden, sodass also das Desoxycaffeïn als 1.3.7-Trimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin zu bezeichnen ist.

Mit dieser Auffassung stehen die Producte der Spaltung des Desoxycaffeïns mit kochender Barytlösung, soweit wir sie isoliren konnten, im Einklang. Wir fanden, dass dabei eine Aminosäure, neben Ameisensäure und Kohlensäure, ferner ein Mol.-Gew. Ammoniak und zwei Mol.-Gew. Methylamin auftraten. Mit der Formel II würde sich dieser Befund kaum in ungezwungener Weise vereinigen lassen. Da es jedoch bisher nicht gelungen ist, die erwähnte Aminosäure (wohl α-Methylamino-β-oxybuttersäure) in reiner Form abzuscheiden und zu identificiren, so mag diese Beweisführung nicht zwingend erscheinen. Das Desoxycaffeïn zeigt in seinen Reactionen eine so weit gehende Analogie mit dem Reductionsproduct des Theobromins, für welches

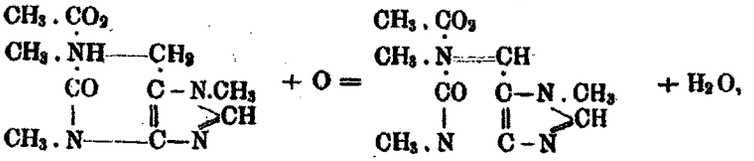
[1]) Diese Berichte 32, 69.

die Natur als 2-Oxy-1.6-dihydropurinderivat sicher festgestellt ist[1]), dass es von vornherein kaum zulässig schien, für beide Körper verschiedenartige Constitution anzunehmen. Diese Analogie tritt z. B. sehr auffallend hervor im Verhalten bei gemässigter Oxydation in saurer Lösung und bei der Bromirung unter Wasserausschluss, deren Untersuchung schliesslich auch zu einem entscheidenden Constitutionsbeweis geführt hat.

Die Bromirung führt wohl wahrscheinlich primär zu einem Monobromdesoxycaffeïn, welches aber ebensowenig wie das Monobromdesoxytheobromin in reinem Zustande fassbar ist, sondern sich sehr rasch nach folgendem Schema in ein Ammoniumbromid umlagert:

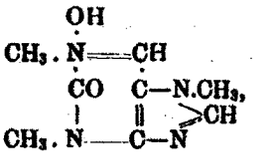


Wenn ferner das Desoxycaffeïn in Eisessiglösung mit Bleisuperoxyd behandelt wird, so entsteht das dem eben formulirten Ammoniumbromid entsprechende Acetat nach der Gleichung:



ganz analog der Bildung von 3.7-Dimethyl-2-oxypurin durch Behandlung von Desoxytheobromin mit dem gleichen Oxydationsmittel.

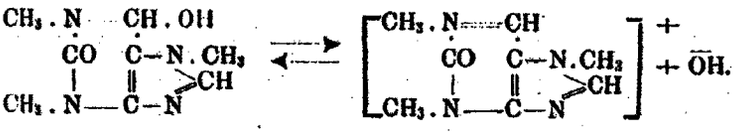
An der Natur dieser Salze als quaternärer Ammoniumsalze lassen ihre Eigenschaften kaum einen Zweifel. Durch Alkali wird aus ihrer wässrigen Lösung eine krystallisirte Base abgeschieden von der Zusammensetzung $C_8H_{12}N_4O_2$, welcher folgerichtig zunächst die Formel:



zugeschrieben werden wird. Die Eigenschaften der wässrigen Lösung des Körpers stimmen in der That mit einer solchen Formel überein. Es sind diejenigen einer recht starken Ammoniumbase. Dagegen ist es uns nicht unwahrscheinlich, dass der krystallisirte Körper in Uebereinstimmung mit der neuerdings von A. Hantzsch ver-

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

tretenen Ansicht[1]), nicht die Ammoniumhydroxydform, sondern eine Pseudoform, vielleicht das 1.3.7-Trimethyl-2.6-oxy-1.6-dihydropurin sei. Es würde dann bei der Krystallisation des Körpers der folgende Umlagerungsprocess in der einen, bei der Auflösung desselben in Wasser in der andern Richtung vor sich gehend angenommen werden müssen:



Der Vorgang in der Richtung des oberen Pfeils wäre der für die Bromverbindungen angenommenen Umlagerung ganz analog.

Für eine solche Auffassung spricht die den Eigenschaften der wässrigen Lösung gegenüber auffallende Unfähigkeit des krystallisirten Körpers Kohlensäure zu binden, ferner vielleicht auch sein Verhalten beim Erhitzen. Er verliert nämlich dabei Wasser und geht in ein Substanzgemenge über, welches, neben nicht krystallisirenden Körpern, Caffeïn und Desoxycaffeïn enthält, und zwar entspricht die Menge des Caffeïns ziemlich genau der Reactionsgleichung:

$$2\,C_8H_{12}N_4O_2 = C_8H_{10}N_4O_2 + C_8H_{12}N_4O + H_2O,$$

während Desoxycaffeïn nur in geringer Menge isolirt werden konnte, die undefinirten Beimengungen also auf seine Kosten entstanden zu sein scheinen. Dieser Vorgang mag unter der Annahme der Carbinolform für unsere Base etwas verständlicher sein, als unter Annahme der Ammoniumhydroxydform.

Die Reaction bietet einen allerdings ziemlich verlustreichen Weg, vom Desoxycaffeïn zum Caffeïn zurückzukehren. Unsere Versuche, diese Rückverwandlung auf einfachere Weise zu erzielen, sind bisher ohne Erfolg geblieben.

Der Uebergang in die Base $C_8H_{12}N_4O_2$, welche wir bis auf Weiteres als 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd bezeichnen wollen, hat endlich auch einen directen Beweis für die Constitution des Desoxycaffeïns als 2-Oxypurinderivat zu bringen erlaubt. Dieselbe Base lässt sich nämlich aus dem Producte der Addition von Jodmethyl an das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene 3.7-Dimethyl-2-oxypurin bereiten, wenn man es mit Alkali behandelt. Da nun bei der letzteren Art der Entstehung ebenso wenig wie bei der aus Desoxycaffeïn ein Platzwechsel des Carbonylsauerstoffs annehmbar erscheint, so darf damit der gesuchte Beweis als erbracht gelten, einerlei welche Formel der Base $C_8H_{12}N_4O_2$ zukomme.

---

[1]) Vergl. die Abhandlung von Hantzsch und Kalb »über Pseudoammoniumbasen« in diesem Hefte S. 3109.

Desoxycaffeïn.

(1.3.7-Trimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin.)

Caffeïn löst sich in 50 procentiger Schwefelsäure so leicht, dass in der Concentration 30 g im Liter gearbeitet werden kann. Eine verdünntere Säure anzuwenden ist nicht vortheilhaft, weil aus ihr leicht Caffeïnsulfat auskrystallisirt. Bei Anwendung der genannten Concentration, einer Stromstärke von 120 Ampère pro Liter und einer Bleikathode von 1000 qcm Oberfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit, ferner einer Temperatur von etwa 18°, ist die Reaction, wenn gewisse Vorsichtsmaassregeln[1]) sorgfältig eingehalten werden, in etwa 3 Stunden beendet. Man kann das Ende der Reaction daran ersehen, dass eine Probe der Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit Wasser, beim Ausschütteln mit Chloroform und Abdunsten des Letzteren keinen krystallinischen Rückstand von Caffeïn mehr liefert. Die farblose Reductionsflüssigkeit wird in der früher beschriebenen Weise, aber vortheilhaft unter Ausschliessung jeder stärkeren Erwärmung verarbeitet. Die Chloroformlösung des Products wird am besten nach oberflächlichem Trocknen mit Kaliumcarbonat im Vacuum bei 40° abdestillirt. Wenn richtig operirt wurde, bleibt das Product als wenig gelblich gefärbte Krystallmasse zurück, welche nach sorgfältigem Trocknen im Vacuum bei 60° etwa $^3/_4$ vom Gewicht des angewendeten Caffeïns, d. h. etwa 80 pCt. der theoretisch möglichen Menge, beträgt. Meist enthält dieses Product etwas unverändertes Caffeïn. Der Umstand, dass die Desoxycaffeïnsalze im Vergleich zu denen des Caffeïns von Wasser nur wenig hydrolytisch gespalten werden, bietet eine sehr einfache Reinigungsmethode dar. Man löst das getrocknete Rohproduct in der berechneten Menge Salzsäure (gleiche Moleküle) auf, schüttelt einige Male mit Chloroform aus, um Caffeïn zu entfernen, wobei auch färbende Beimengungen ausgezogen werden, macht dann alkalisch und nimmt nun das Desoxycaffeïn mit Chloroform auf.

Molekulargewicht des Desoxycaffeïns. Wir haben dasselbe an reinem, aus dem mehrmals umkrystallisirten Hydrochlorat dargestellten Desoxycaffeïn durch ebullioskopische Untersuchung der alkoholischen Lösung bestimmt.

0.4778 g Sbst. in 10.57 g Alkohol: 0.300° Erhöhung.
0.7925 g Sbst. in 10.57 g Alkohol: 0.470° Erhöhung.

$C_8H_{12}N_4O$. Ber. M 180. Gef. M 179, 183.

[1]) Vergl. das in der vorhergehenden Abhandlung unter »Desoxytheobromin« Gesagte. Ferner diese Berichte 32, 75 und Annal. d. Chem. 301, 301. Die dort beschriebene Versuchsanordnung, nach welcher die Kathode als Rührer benutzt wurde, haben wir in der Folge nicht mehr angewendet, weil das Rühren die Operation wesentlich complicirt und den Process nicht in entsprechendem Maasse beschleunigt.

Chemisches Verhalten. Den früher gemachten Angaben [1]) tragen wir noch Folgendes nach: Mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, liefert das Desoxycaffeïn die Murexidreaction sehr deutlich. Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Base keinen Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich aber rasch roth und beim Erwärmen tritt Abscheidung eines Silberspiegels ein.

Benzaldehyd scheint nicht fähig zu sein, mit der Methylengruppe des Desoxycaffeïns zu reagiren. Die Base löst sich in siedendem Benzaldehyd leicht auf, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert wieder aus.

Verhalten gegen Alkali. Aus concentrirter wässriger Lösung wird das Desoxycaffeïn durch Alkalizusatz abgeschieden. Bei zehnstündigem Stehen einer Lösung der Base in der auf gleiche Moleküle berechneten Menge Normalnatronlauge konnten wir keine Veränderung constatiren. Auch nach 12-stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Base und Natron in concentrirter Lösung am Rückflusskühler auf 100°, bei welchem sich die beginnende Zersetzung durch das Entweichen alkalisch reagirender Dämpfe verrieth, schied sich die Hälfte des Desoxycaffeïns beim Erkalten direct wieder ab, und beim Ausziehen der dunkelrothen alkalischen Mutterlauge mit Chloroform wurde noch ein weiteres Viertel des Ausgangsmaterials wiedergewonnen. Das Desoxycaffeïn unterscheidet sich also in der Beständigkeit gegen Alkali sehr scharf vom Caffeïn, welches von Alkali schon in der Kälte aufgespalten wird.

Verhalten gegen Säuren. Umgekehrt ist das Desoxycaffeïn gegen warme Säuren weniger beständig, als das Caffeïn. Wir haben das Verhalten gegen 50-procentige Schwefelsäure, welche bei der Darstellung des Körpers verwendet wird, etwas näher untersucht. Eine Lösung des Desoxycaffeïns in der 10-fachen Menge jener Schwefelsäure färbt sich bei 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nur wenig, und es konnten durch Abstumpfen der Säure und sorgfältiges Ausziehen mit Chloroform 88 pCt. der Base wiedergewonnen werden. Wurde dagegen eine solche Lösung auf 100° erhitzt, so färbte sie sich anfangs schwach gelb und allmählich tief rothbraun. Gase werden dabei nicht entwickelt. Nach 12-stündigem Erhitzen konnte aus der Flüssigkeit Desoxycaffeïn nicht mehr isolirt werden. Die Zersetzungsproducte wurden nicht näher untersucht.

Salze und Metallsalzverbindungen des Desoxycaffeïns.

Hydrochlorat. Dasselbe ist schon früher analysirt worden. Es wird am besten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der

[1]) Diese Berichte 32, 76. In dem dort stehenden Satze: Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Desoxycaffeïn unter heftiger Reaction ist statt »Schwefelsäure« »Salpetersäure« zu setzen.

Base mit einem geringen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure dargestellt. Das Salz löst sich in 5.5 Theilen siedendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen fängt das Salz bei etwa 185° an, sich zu färben und schmilzt bei 220° (uncorr.) unter Gasentwickelung.

Desoxycaffein-Sulfat, $C_8H_{12}N_4O \cdot H_2SO_4$, wird ebenfalls am Besten durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base dargestellt und zur Reinigung aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.2536 g vacuumtrockene Sbst.: 0.2102 g $BaSO_4$.

$C_8H_{12}N_4O \cdot H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 35.25. Gef. H_2SO_4 34.86.

Das Sulfat ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Von siedendem Alkohol sind etwa 30 Theile zur Lösung nöthig. Beim Erkalten krystallisiren feine, zum Theil büschelförmig vereinigte, farblose Nadeln. Beim Erhitzen beginnt das Salz, sich bei ca. 195° rothbraun zu färben, um bei 205—210°, je nach Schnelligkeit des Erhitzens, unter Gasentwickelung zu schmelzen. Dabei tritt in reichlicher Menge Schwefelwasserstoff auf.

Desoxycaffein-Nitrat fällt als bald erstarrendes Oel aus, wenn eine Chloroformlösung der Base mit einer ebensolchen von reinem Salpetersäurehydrat versetzt wird.

Desoxycaffein-Kupferchlorür. Wie schon früher erwähnt[1]), liefert die wässrige Lösung des Hydrochlorats der Base beim Erwärmen mit Kupferacetatlösung einen krystallinischen Niederschlag. Es rührt dies daher, dass ein Theil der Base durch die Kupferlösung oxydirt wird und ein anderer Theil sich mit dem gebildeten Kupferchlorid zu einer unlöslichen Verbindung der Zusammensetzung $C_8H_{12}N_4O, CuCl$ vereinigt. Der Körper wird am Besten dargestellt, indem man 10 Theile salzsaures Desoxycaffein und 37 Theile Kupferacetat in 70° warmer, concentrirter Lösung zusammenbringt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung farbloser, asbestähnlicher Nädelchen, welche allmählich das Ganze in einen dicken Brei verwandeln. Sie wurden mit kaltem Wasser gewaschen und erwiesen sich als krystallwasserfrei

0.1120 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 750 mm).
0.2530 g Sbst.: 0.0725 g Cu_2S.
0.2639 g Sbst.: 0.1848 g AgCl.

$C_8H_{12}N_4O \cdot CuCl$. Ber. N 20.10, Cu 22.64, Cl 12.75.
Gef. » 20.10, » 22.83, » 12.66.

Die Verbindung ist vollkommen farblos und luftbeständig. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sich die Substanz ganz allmählich und

[1]) Diese Berichte 32, 77.

färbt sich gelb, bleibt aber in der Hauptsache ungelöst. Unter Luftabschluss erhitzt, bleibt die Substanz bis gegen 230° unverändert und zersetzt sich dann allmählich.

Dass hier in der That eine Doppelverbindung von Desoxycaffeïn und nicht etwa die eines Oxydationsproductes vorliegt, wurde durch Zerlegen der Substanz mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des Schwefelkupfers und Ausziehen des alkalisch gemachten Filtrates mit Chloroform erwiesen, welch' Letzteres beim Verdunsten reines Desoxycaffeïn hinterliess.

Desoxycaffeïn-Jodmethylat. Desoxycaffeïn löst sich in Jodmethyl leicht auf. Wird Letzteres direct wieder verdunstet, so bleibt unveränderte Base zurück, dagegen vereinigen sich die Agentien bei 100° ziemlich rasch. Nach zweistündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° findet man nach dem Erkalten eine wenig gefärbte Krystallmasse. Sie wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1745 g vacuumtrockne Sbst.: 0.2402 g AgJ.

$C_9H_{15}N_4OJ$. Ber. J 39.44. Gef. J 39.25.

Der Körper ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisiren grosse, aber nicht gut ausgebildete Prismen. Nach ihrem Verhalten beim Erhitzen zu schliessen, ist die Substanz wahrscheinlich ein Gemenge zweier Jodmethylate. Sie sintert nämlich schon unter 100° theilweise zusammen und erst bei 165° tritt vollständige Schmelzung zu einer schwach braungefärbten, klaren Flüssigkeit ein. Gegen 180° beginnt Gasentwickelung. Es mag sein, dass sich das Jodmethyl an zwei verschiedenen Stellen, etwa 1 und 7 des Desoxycaffeïns anzulagern vermag. Eine Trennung der Jodmethylate haben wir nicht versucht.

Spaltung des Desoxycaffeïns mit Barythydrat.

Wenn 1 Theil Desoxycaffeïn mit 5 Theilen krystallisirtem Barythydrat und 50 Theilen Wasser 6 Stunden gekocht wird, bleibt ein grosser Theil der Base unverändert. Es wurden daher sowohl die Barytmenge, als die Reactionsdauer erhöht, und zwar wurden 5 g (wasserfreies) Desoxycaffeïn mit 50 g Barythydrat und 250 g Wasser am Rückflusskühler gekocht, wobei die entweichenden Gase eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Volhard'sche Vorlage passirten. Sobald das Sieden beginnt, trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Baryumcarbonat, sie ändert aber auch bei längerem Kochen ihre schwachgelbe Farbe nicht. Nach 24-stündigem Kochen wurde vom Baryumcarbonat abgesaugt. Seine Menge betrug 6.6 g (bei einem zweiten Versuch 6.5 g), während sich für ein Molekül Baryumcarbonat auf ein Molekül Desoxycaffeïn 5.5 g berechnen. Organische Beimengungen enthielt das Carbonat nicht.

Das alkalische Filtrat wurde mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und im Vacuum abdestillirt. Es blieb ein farbloser Syrup zurück, der bei längerem Stehen von selbst, rascher beim Verreiben mit Alkohol zum Theil krystallinisch erstarrte. Die krystallinische Masse wurde mehrmals mit Alkohol sorgfältig ausgezogen. Sie wog nach dem Trocknen im Vacuum 3 g und bestand aus reinem Baryumformiat. Sie wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und aus der Mutterlauge durch vorsichtige Zugabe von Alkohol gefällt. In beiden Krystallisationen wurde der Barytgehalt bestimmt:

0.2326 g Sbst.: 0.2386 g $BaSO_4$.

0.2597 g Sbst.: 0.2661 g $BaSO_4$.

$C_2H_2O_4Ba$ Ber. Ba 60.35. Gef. Ba 60.31, 60.25.

Die Identität mit ameisensaurem Baryum wurde übrigens durch die bekannten Reactionen der Ameisensäure bestätigt.

Die alkoholische Mutterlauge des Baryumformiats wurde im Vacuum völlig verdampft, der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen, von wenig ungelöstem Baryumsalz abfiltrirt und nochmals verdampft. Es blieb nun ein gelb gefärbter Syrup zurück, welcher noch reichliche Mengen Baryt enthielt. Er wurde daher in Wasser gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat im Vacuum abdestillirt. Der nunmehr hinterbleibende Syrup ist zweifellos in der Hauptsache eine Aminosäure, aber es ist uns bisher nicht gelungen, diese selbst oder irgend ein Salz derselben in analysirbarer Form abzuscheiden.

Wird der Syrup in wenig absolutem Alkohol gelöst, und ohne Kühlung trockne Salzsäure eingeleitet, so scheidet sich ein farbloser krystallinischer Niederschlag ab, dessen recht beträchtliche Menge sich bei weiterem Einleiten vorübergehend zu vermindern, später wieder zu vermehren scheint. Der Niederschlag ist in Alkohol fast unlöslich; wird seine concentrirte wässrige Lösung vorsichtig mit Alkohol versetzt, so krystallisirt er wieder aus, aber bei fractionirtem Ausfällen wurden nacheinander Krystallisationen mit wachsendem Chlorgehalt erzielt, und es ist bisher nicht gelungen, genügende Mengen einheitlicher Substanz zur näheren Untersuchung zu gewinnen. Der Inhalt der beim Kochen des Desoxycaffeïns mit Barytwasser vorgelegten Volhard'schen Vorlage zeigte sich nach der Operation noch stark sauer. Er wurde zur Trockne verdampft, wobei 4.8 g (bei einem zweiten Versuch 5.1 g) farbloser krystallinischer Salzrückstand hinterblieben. Unter der Annahme, dass 1 Mol. Desoxycaffeïn 1 Mol. Salmiak und 2 Mol. Methylaminchlorhydrat liefert, waren 5.23 g zu erwarten. Die Krystallmasse wurde mit 25 ccm reinem Alkohol ausgekocht. Dabei blieb Salmiak ungelöst, welcher als Platinsalmiak identificirt wurde.

Ber. Pt 43.91. Gef. Pt 43.77.

Die alkoholische Mutterlauge lieferte beim Erkalten eine Krystallisation, welche aus einem Gemenge von Salmiak und Methylamin bestand. Aus dem Filtrat davon wurde mit Aether reines Methylaminchlorhydrat ausgefällt.

CH_5NCl Ber. Cl 52.52. Gef. Cl 52.65.

Verhalten des Desoxycaffeïns gegen Brom.

Die wässrige Lösung der Base entfärbt grosse Mengen Bromwasser sofort, dabei treten offenbar mehrere, ziemlich tiefgreifende Reactionen zum Theil unter Bildung von Säuren ein, deren Producte nicht näher untersucht wurden. Einfacher verläuft die Wirkung des Broms in wasserfreien Lösungsmitteln.

Bromirung in Chloroformlösung. Eine Lösung von Desoxycaffeïn in Chloroform nimmt Brom unter Entfärbung, resp. schwacher Gelbfärbung und ziemlich starker Erwärmung auf. Nachdem auf ein Molekül Base ein Molekül Brom eingetragen ist, scheidet sich beim Stehen unter dem Chloroform ein fast farbloser Syrup aus, den wir für das bromwasserstoffsaure Salz des **Monobromdesoxycaffeïns** halten. Wird derselbe mit wenig Alkohol verrieben, so wird er krystallinisch und besteht dann aus dem unten näher beschriebenen Dimethyl-2-oxypurin-1-methylbromid.

Er wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1654 g Sbst.: 31.5 ccm N (20°, 754 mm).

0.2000 g Sbst.: 0.1455 g AgBr.

$C_8H_{11}N_4OBr$. Ber. N 21.62, Br 30.88.
Gef. » 21.59, » 30.95.

Bromirung in Eisessig. Dieselbe verläuft bei Anwendung gleicher Moleküle Base und Brom ganz ähnlich, wie diejenige in Chloroformlösung. 5 g wasserfreie Base wurden in 15 g wasserfreier Essigsäure gelöst und eine Lösung von 4.5 g Brom in 15 g Eisessig langsam, aber ohne Kühlung zugesetzt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, färbt sich rothgelb, bleibt aber klar. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Eisessig im Vacuum vollkommen abdestillirt. Es blieb ein Syrup zurück, der beim Kochen mit wenig Alkohol krystallinisch wurde. Nach dem Erkalten wurde scharf abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute an fast farblosem Dimethyloxypurin-methylbromid betrug 5.65 g, was 80 pCt. der theoretisch möglichen entspricht. Zur Analyse wurde das Salz aus heissem Alkohol krystallisirt.

0.2587 g Sbst.: 0.3488 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

0.2456 g Sbst.: 0.2770 g CO_2, 0.0840 g H_2O.

0.1267 g Sbst.: 24.3 ccm N (18°, 746.5 mm.).

0.2096 g Sbst.: 0.1526 g AgBr.

0.2134 g Sbst.: 0.1546 g AgBr.

$C_8H_{11}N_4OBr$. Ber. C 37.06, H 4.24, N 21.62, Br 30.88.
Gef. » 36.76, 36.74, » 4.60, 4.53, » 21.74, » 30.95, 30.83.

Bromirung in Aetheralkohol. Werden 5 g wasserfreies Desoxycaffeïn in 20 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst, die Lösung mit 100 ccm reinem Aether verdünnt und eine Lösung von 4.5 g Brom in 20 ccm Aether allmählich zugegeben, so scheidet sich direct krystallinisches Dimethyloxypurinmethylbromid aus und zwar in einer Menge von 6.2 g, d. i. 86 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. Ist jedoch das Aetheralkoholgemenge nicht völlig wasserfrei, so sind diesem Product reichliche Mengen Desoxycaffeïnhydrobromat beigemengt. Das Präparat reagirt dann auf Methylorange sauer, es lässt sich auf einen Gehalt an Desoxycaffeïn sehr einfach prüfen, indem man seine wässrige Lösung alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt. Bei Gegenwart von Desoxycaffeïn geht solches in das Chloroform über. Wir schreiben die Entstehung des Desoxycaffeïnhydrobromats dem Umstande zu, dass bei Gegenwart von Wasser ein Theil des Desoxycaffeïns mehrere Moleküle Brom unter Bildung von Bromwasserstoff zu tiefergreifenden Reactionen verbraucht und daher ein anderer Theil unverändert bleibt resp. von dem gebildeten Bromwasserstoff gebunden wird.

Kommt auf die Lösung des Desoxycaffeïns in Chloroform oder Eisessig mehr als ein Molekül Brom zur Wirkung, so fällt ein gelbes Perbromid aus, sodass das Ganze einen Brei bildet. Als unter Anwendung von Eisessig und zwei Molekülen Brom auf ein Molekül Base dieser Brei im geschlossenen Rohr 4 Stdn. auf 120° erhitzt wurde, enthielt das Rohr nach dem Erkalten eine wenig gelb gefärbte, klare Flüssigkeit, welche beim Abdestilliren des Eisessigs im Vacuum einen schwach gefärbten Syrup hinterliess. Er wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, und beim Erkalten krystallisirte wiederum das reine Dimethyloxypurinmethylbromid, und zwar in einer dem angewendeten Desoxycaffeïn gleichen (70 pCt. der theoretisch möglichen) Menge aus. Auch hier muss also das zweite Molekül Brom von einem kleinen Theil des Desoxycaffeïns aufgebraucht worden sein.

Oxydation des Desoxycaffeïns.

Die wässrige Lösung der Base entfärbt etwas mehr als zwei Mol.-Gew. Kaliumpermanganatlösung sehr rasch. Dabei entstehen eine ganze Reihe von Oxydationsproducten, zum Theil jedenfalls unter Aufspaltung des Purinringes. Wir haben diese Producte nicht näher untersucht. Wie schon erwähnt, hat Brom auf eine wässrige Lösung eine ähnlich complicirte oxydirende Wirkung, und auch die beschriebene Bildung von 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylbromid bei der Bromirung in wasserfreier Lösung muss als ein Oxydationsprocess

bezeichnet werden. Dem Letzteren ganz analog verläuft die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf eine Eisessiglösung des Desoxycaffeïns.

Oxydation mit Bleisuperoxyd und Eisessig. 5 g wasserfreies Desoxycaffeïn wurden in 150 g wasserfreiem Eisessig gelöst und zu der gelblich gefärbten Flüssigkeit 7.5 g fein zerriebenes Bleisuperoxyd in kleinen Portionen unter stetigem Schütteln zugegeben. Zuerst löst sich das Superoxyd rasch, später etwas langsamer unter schwacher Erwärmung auf, ohne dass sich die Farbe der Lösung ändern oder Gasentwickelung auftreten würde. Von etwas ungelöstem Bleisuperoxyd wird filtrirt und aus dem Filtrat im Vacuum der Eisessig abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat vom Schwefelblei wieder im Vacuum zur Trockne gebracht. Der zurückbleibende Syrup erstarrte allmählich krystallinisch, er wog 7 g und bestand in der Hauptsache aus dem Dimethyloxypurinmethylacetat, aus welchem durch Zersetzen mit Alkali in der sogleich zu beschreibenden Weise in reichlicher Menge die freie Base erhalten wurde.

3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd.

Die Base wird aus der concentrirten wässrigen Lösung ihrer Salze durch Alkali krystallinisch ausgefällt. Die Fällung geschieht vortheilhaft mit der berechneten Menge Alkali unter Kühlung. Die Substanz wird mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, zur Analyse wurde sie aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie enthält dann zwei Moleküle Krystallwasser, welche schon im Vacuum über Schwefelsäure entweichen.

0.3242 g Sbst: 0.0499 g Verlust.
$C_8H_{12}N_4O_3$, $2H_2O$. Ber. H_2O 15.51. Gef. H_2O 15.39.

0.1952 g vacuumtrockne Sbst.: 0.3502 g CO_2, 0.1114 g H_2O.
0.1829 g vacuumtrockne Sbst.: 0.3294 g CO_2, 0.1024 g H_2O.
0.1056 g vacuumtrockne Sbst.: 26.6 ccm N (19°, 749 mm).
$C_8H_{12}N_4O_3$. Ber. C 48.97, H 6.12, N 28.52.
Gef. » 48.94, 48.84, » 6.34, 6.22, » 28.51.

Das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd erleidet bei 120° keinen Gewichtsverlust, bei 167° (uncorr.) schmilzt es unter Gasentwickelung zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit (s. unten). Die Substanz ist bei 20° in etwa 12 Theilen, bei Siedetemperatur in etwa $^1/_5$ Theil Wasser löslich; aus der concentrirten heissen Lösung krystallisiren beim Erkalten farblose Nädelchen. Die Base löst sich auch sehr leicht in Alkohol, schwer dagegen, auch im krystallwasserfreien Zustand, in Chloroform. Einer wässrigen Lösung wird sie durch Chloroform auch nicht in Spuren entzogen. Recht schwer löslich ist die Base ausserdem in Essigester und Aceton, noch weit schwerer in Benzol, so gut wie unlöslich in Aether. Trotzdem fällt

die Substanz auf Zusatz von Aether auch zu einer ziemlich concentrirten alkoholischen Lösung nicht direct aus.

Die wässrige Lösung der Base reagirt auf Lakmus stark, auf Curcuma sehr schwach, auf Phenolphtaleïn gar nicht alkalisch. Sie fällt aus Eisenchloridlösung einen rothgelben, aus Kupfersulfatlösung einen hellblauen, schleimigen Niederschlag. Silbernitratlösung wird von der wässrigen Lösung der Base in der Kälte nur schwach getrübt. Beim Erwärmen fällt ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der sich in verdünntem Ammoniak zum weitaus grössten Theil auflöst, also wohl zumeist aus Silberoxyd besteht. Bei diesen stark basischen Eigenschaften der wässrigen Lösung muss es als auffallend erwähnt werden, dass die trockne Base keine Neigung zeigt, sich mit Kohlensäure zu vereinigen. Die Chloroformlösung der Base gab beim Einleiten von Kohlendioxyd keinen Niederschlag, und eine Probe der trocknen Base nahm in einer Kohlensäureatmosphäre nicht an Gewicht zu.

Die fünfprocentige wässrige Lösung der Base zeigt folgende Reactionen: Wismuthkaliumjodid: dicker, rothbrauner Niederschlag. — Nessler's Reagens: ziegelrothe, beim Erwärmen hellgrau werdende Fällung. — Tanninlösung: dicker, schwach gelblichbrauner Niederschlag, der beim Erwärmen zu einem Harz zusammenschmilzt und sich im Ueberschuss des Reagens ziemlich leicht löst. — Phosphormolybdänsäure: dicker, schwach gelber, sehr feinkrystallinischer Niederschlag, der sich weder beim Erwärmen, noch auf Zusatz von Salpetersäure auflöst. — Quecksilberkaliumjodid, Cadmiumkaliumjodid und Phosphorwolframsäure erzeugen keine Niederschläge.

Kaliumpermanganat wird von einer sehr verdünnten wässrigen Lösung der Base schon bei 0° sehr rasch, von etwas concentrirterer sofort entfärbt. Eine Eisessiglösung des Dimethyloxypurinmethylhydroxyds greift Bleisuperoxyd erst beim Kochen an, wobei sich die Flüssigkeit an Stellen, wo sie überhitzt wird, schön fuchsinroth färbt, so lange nicht das Superoxyd in grossem Ueberschuss vorhanden ist. (Caffeïn zeigt diese Reaction in ähnlicher Weise, wird jedoch von Bleisuperoxyd schwieriger angegriffen.)

Salze des 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyds.

Dimethyloxypurinmethylchlorid. Das Salz wurde aus der alkoholischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure und Aether gefällt in farblosen, zum Theil drusenförmig gruppirten Spiessen.

0.1780 g Sbst.: 0.1206 g AgCl.

$C_8H_{11}N_4OCl$. Ber. Cl 16.55. Gef. Cl 16.75.

Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagirt schwach sauer auf Lakmus, neutral auf Methylorange. Gegen 225°

zersetzt sich das Salz unter Gasentwickelung und Schwarzfärbung, doch konnte dabei das Auftreten von Chlormethyl nicht nachgewiesen werden.

Bromid. Die Darstellung des Salzes aus Desoxycaffeïn ist oben beschrieben worden. Es entsteht auch aus der Base mit Bromwasserstoffsäure.

0.1148 g Sbst.: 22.2 ccm N (19°, 744.5 mm).

$C_8H_{11}N_4OBr$. Ber. N 21.62. Gef. N 21 75.

Das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylbromid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, es zersetzt sich vielmehr gegen 260° allmählich unter Verkohlung. Das Salz ist in Wasser spielend leicht löslich, ebenfalls leicht in heissem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem. Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisiren beim Erkalten farblose, gut ausgebildete, ziemlich dicke Tafeln. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt auf gewöhnliches Lakmuspapier ganz schwach sauer, auf Methylorange neutral. Wird sie mit einem Tropfen verdünntem Barytwasser oder Natronlauge versetzt, so tritt sofort die alkalische Reaction des Dimethyloxypurinmethylhydroxyds gegen Lakmus auf[1]). Da jedoch diese Base auf Phenolphtaleïn nicht alkalisch reagirt, lässt sich das Bromid mit Barytwasser und Phenolphtaleïn scharf titriren.

Dimethyloxypurinmethylpikrat fällt aus der wässrigen Basenlösung auf Zusatz einer warmen Pikrinsäurelösung als langsam erstarrendes Oel aus.

Chloroplatinat. Das charakteristische Doppelsalz fällt aus salzsaurer Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid erst beim Reiben mit dem Glasstab in orangegelben Nädelchen aus, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, das sie langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rascher bei 100° verlieren.

0.6666 g Sbst.: 0.0276 g Verlust.

$(C_8H_{11}N_4O)_2PtCl_6, 2H_2O$. Ber. H_2O 4.48. Gef. H_2O 4.14.

0.2110 g bei 100° getrocknete Sbst.: 0.0610 g Pt.

$(C_8H_{11}N_4O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.42. Gef. Pt 25.31.

Das Salz löst sich in etwa 20 Theilen siedenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in derben, gelben Prismen. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, wird die Substanz bei 245° dunkel und zersetzt sich bei 256—257°.

Chloraurat. Das Salz fällt aus salzsaurer Lösung durch Goldchlorid zunächst als amorpher oder undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, welcher beim Stehen dichter wird. Er ist in heissem Wasser schwer löslich, und beim Erkalten krystallisiren sehr charakteristische,

[1]) Während eigenthümlicherweise gewöhnliches blaues Lakmuspapier noch geröthet wurde. Die Röthung trat bei einem von Dr. Hase-Hannover bezogenen Lakmuspapier nicht mehr auf.

dachziegelartig angeordnete, scharf ausgebildete sechsseitige Blätter, welche unter dem Mikroskop eine scharfe Winkelmessung gestatten. Der spitze Winkel wurde zu 84° bestimmt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die Blätter prächtige Farben.

3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd aus 3.7-Dimethyl-2-oxypurin.

2 g Dimethyloxypurin[1]) wurden mit 0.65 g Jodmethyl und 2 ccm Methylalkohol 2 Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, wobei Alles in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisirten 2 g eines gelb gefärbten Jodmethylats, welches jedoch nicht einheitlich zu sein schien. Es wurde mit Wasser aufgenommen und mit Silberacetat ins Acetat verwandelt; das Filtrat vom Jodsilber hinterliess eine krystallinische Masse, welche, in ganz wenig Wasser gelöst, bei vorsichtigem Zusatz von Alkali farblose Nädelchen abschied, welche im Aussehen, Schmelzpunkt und Verhalten völlig mit Dimethyloxypuriumethylhydroxyd aus Desoxycaffeïn übereinstimmten. Die Identität wurde durch den Vergleich der charakteristischen Platin- und Gold-Doppelsalze, insbesondere durch vergleichende mikroskopische Winkelmessung an den Chloraurаten (siehe oben) ausser Zweifel gestellt, sodass von einer Analyse abgesehen werden konnte.

Verhalten des 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyds beim Erhitzen.

1.5 g der wasserfreien Base wurden mittels Oelbad im Wasserstoffstrom erhitzt und die entweichenden Gase durch eine leere Vorlage und dann durch Barytwasser geleitet. Bis 160° blieb Alles unverändert, dann zeigte die Bildung einer Trübung im vorgelegten Barytwasser das Auftreten von Kohlensäure an und bei 170° etwa fing die Substanz an zu schmelzen und die Kohlensäureentwickelung wurde lebhafter. Aber die Menge der gebildeten Kohlensäure ist überhaupt nicht bedeutend. Nachdem die Temperatur bis zum ruhigen Schmelzen auf 180° gehalten und sämmtliche Kohlensäure im Apparat durch Wasserstoff verdrängt war, hatten sich nur 0.128 g Baryumcarbonat abgeschieden, während sich für die Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus einem Molekül der Base 1.5 g Carbonat berechnen. In der leeren Vorlage fand sich ein farbloser Flüssigkeitsanflug, anscheinend in der Hauptsache Wasser. Die geschmolzene Masse erstarrte beim Erkalten krystallinisch, sie roch schwach nach flüchtigen Basen. Vom Wasser wurde sie leicht aufgenommen, als aber auch nach längerer Zeit keine Krystallisation erfolgte, wurde das Wasser wieder verdunstet und der Rückstand mit kaltem Methyl-

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

alkohol verrieben. Dabei blieben 0.7 g einer farblosen Krystallmasse zurück, welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol durch Schmelzpunkt (234°) und Analyse als reines Caffeïn erwies.

0.1715 g Sbst.: 0.3101 g CO_2, 0.0818 g H_2O.
0.0911 g Sbst.: 22.6 ccm N (17°, 762 mm).

$C_8H_{10}N_4O_2$. Ber. C 49.48, H 5.15, N 28.86.
Gef. » 49.31, » 5.29, » 28.83.

Die Mutterlauge der 0.7 g Caffeïn wurde im Vacuum eingedunstet, der harzige Rückstand mehrere Male mit Aether ausgezogen und die nunmehr theilweise krystallinische Masse auf einer mit Essigester getränkten Thonplatte verrieben. Die zurückbleibende, etwas gefärbte Masse wurde in Wasser gelöst, mit wässriger Pikrinsäure gefällt, das ausfallende Pikrat mit Alkali zersetzt und die Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses hinterliess eine geringe Menge Oel, welches beim Reiben mit dem Glasstab sofort erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigester direct den Schmelzpunkt 117°, nach dem Trocknen bei 100° aber 147° zeigte und somit zweifellos Desoxycaffeïn[1]) war.

479. Gottfried Fenner und Julius Tafel: Ueber abnorm zusammengesetzte Goldchloriddoppelsalze organischer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. November.)

Im vergangenen Jahre[2]) haben wir die Beobachtung gemacht, dass ausser dem Chloraurat des Piperidins[3]) der Zusammensetzung $C_5H_{12}NAuCl_4$ ein zweites, gut krystallisirendes Doppelsalz aus Goldchlorid und Piperidinchlorhydrat von der Zusammensetzung $(C_5H_{12}N)_2AuCl_5$ erhalten werden kann. Wir haben jetzt diese beiden Piperidinchloraurate etwas näher untersucht und ferner geprüft, wie weit sich die gewonnenen Erfahrungen auf andere Basen anwenden lassen.

Unsere Befunde bezüglich der Bildungsbedingungen und Uebergänge der beiden Piperidinchloraurate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: In wässriger Lösung entsteht aus Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid stets das normale Chloraurat von der

[1]) Diese Berichte 32, 75.
[2]) Diese Berichte 31, 906.
[3]) Der Kürze halber sei im Folgenden diese unterscheidende Bezeichnung der beiden Doppelsalze gestattet.

Formel $C_5H_{12}NAuCl_4$. Es kann aus Wasser sowohl als auch aus Alkohol unverändert krystallisirt werden. Ferner entsteht das normale aus abnormem[1]) Chloraurat schon beim Uebergiessen mit kaltem Wasser nach der Gleichung

$$(C_5H_{12}N)_2AuCl_5 = C_5H_{12}NAuCl_4 + C_5H_{12}NCl.$$

Das abnorme Piperidinchloraurat hingegen krystallisirt bei Zusatz einer alkoholischen Goldchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung des Piperidinchlorhydrates mit oder ohne Zusatz von Salzsäure, auch dann aus, wenn die Menge des Goldchlorids ausreichen würde, um normales Chloraurat zu bilden.

Ausserdem entsteht es aus dem normalen Chloraurat in alkoholischer Lösung bei Zusatz der entsprechenden Menge salzsauren Piperidins nach der Gleichung

$$C_5H_{12}NAuCl_4 + C_5H_{12}NCl = (C_5H_{12}N)_2AuCl_5;$$

dieser Process verläuft also in alkoholischer Lösung im Sinne der Gleichung von links nach rechts, in wässriger Lösung umgekehrt. (Das Letztere ist auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Piperidinchlorhydrat noch der Fall.)

Aber nicht nur Piperidinchlorhydrat, sondern eigenthümlicher Weise auch Chlorwasserstoff führt in alkoholischer Lösung das normale Salz in das abnorme über. Sobald in der alkoholischen Lösung die Salzsäuremenge der Gleichung

$$2C_5H_{12}NAuCl_4 + HCl = (C_5H_{12}N)_2AuCl_5 + HAuCl_4$$

entspricht, scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Aether ausschliesslich abnormes Salz aus; ist die Salzsäuremenge geringer, so fällt ein Gemenge beider Doppelsalze nieder.

In siedender alkoholischer Lösung ist das abnorme Salz, der verursachten Erhöhung des Siedepunktes nach zu schliessen, vollkommen in normales Salz und salzsaures Piperidin dissociirt. Dass auch beim Erhitzen für sich eine solche Dissociation statthat, wird dadurch wahrscheinlich, dass ein Gemenge von normalem Salz und Piperidinchlorhydrat in molekularem Verhältniss bei der gleichen Temperatur schmilzt und dabei die gleichen Begleiterscheinungen zeigt, wie das abnorme Salz.

Bezüglich der Wiederholung der geschilderten Erscheinungen bei Chlorauraten anderer organischer Basen fanden wir, dass sich eine Reihe dieser Basen aus den verschiedensten Gruppen in abnorme Chloraurate überführen lassen, andere dagegen, wenigstens unter den bisher gewählten Bedingungen, nicht. Irgend eine gesetzmässige Beziehung dieser Befunde zur Constitution hat sich nicht erkennen lassen.

[1]) Siehe Note 3 S. 3220.

Wir haben die folgenden Basen untersucht: Methylamin, Isopropylamin, Piperidin, 1-Methylpiperidin, Coniin, 2-Methylpyrrolidin[1]), 2.5-Dimethylpyrrolidin, Anilin, Pyridin und Chinolin, von welchen uns nur die gesperrt gedruckten abnorm zusammengesetzte Chloraurate geliefert haben. Die letzteren wurden sämmtlich in alkoholischer Lösung gewonnen und sind gleich dem Piperidinsalz nach der Formel $(NR_4)_2AuCl_5$ zusammengesetzt[2]). Gemeinsam ist ferner allen untersuchten, abnormen Chlorauraten die Eigenschaft, durch kaltes Wasser glatt in die normalen Salze überzugehen.

In anderen Punkten ergaben sich Abweichungen bei den verschiedenen Salzen. So ist eine Umwandlung des normalen 1-Methylpiperidinchloraurats in das abnorme Salz durch alkoholische Salzsäure nicht gelungen. Eine Mittelstellung zwischen dem Piperidin- und Methylpiperidin-Salz nimmt in dieser Beziehung das normale Chinolinchloraurat ein, bei dem nur ein grosser Ueberschuss von Salzsäure die Umwandlung bewirkt.

Der Vergleich der Schmelzpunkte der verschiedenen Chloraurate zeigt, dass das normale Salz meist höher schmilzt, als das entsprechende normale. Die grösste Differenz der Schmelzpunkte wurde bei den beiden Goldsalzen des 1-Methylpiperidins beobachtet (225° resp. 85°). Beim Isopropylamin ist umgekehrt der Schmelzpunkt des abnormen Salzes der höhere.

Die abnormen Chloraurate werden, da sie meist gut krystallisiren und schon aus sehr geringen Mengen der Hydrochlorate gewonnen werden können, häufig zur Identificirung von Basen gute Dienste leisten.

Piperidinchloraurate.

Normales Chloraurat, $C_5H_{12}NAuCl_4$. Dieses Salz entsteht als goldgelber, käsiger Niederschlag, wenn Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid in wässriger Lösung zusammengegeben werden. Es wird am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Salz fängt bei 215° an zu sintern und schmilzt, je nach Art des Erhitzens, zwischen 218° und 229° unter schwacher Gasentwickelung zu einer orangerothen zähen Flüssigkeit. (Ladenburg[3]) hat den Schmelzpunkt 204—206° angegeben.) Im kalten Wasser ist das normale Chloraurat schwer löslich, dagegen löst es sich in dem gleichen Gewicht Alkohol von Zimmertemperatur und krystallisirt aus dieser Lösung beim Abkühlen oder beim langsamen Verdunsten des Alkohols in grossen vierseitigen Blättern aus.

$C_5H_{12}NAuCl_4$. Ber. Au 46.38. Gef. Au 46.49.

[1]) Vergl. diese Berichte 31, 908.

[2]) Versuche, analoge Doppelsalze aus Kaliumchlorid oder Lithiumchlorid zu gewinnen, hatten keinen Erfolg.

[3]) Ann. d. Chem. 247, 55.

Auch durch Aether wird aus der alkoholischen Lösung normales Salz ausgefällt (gef. Au 46.42), selbst dann, wenn die alkoholische Lösung vorher 12 Stunden gestanden hatte (gef. Au 46.25). In heisser alkoholischer Lösung ist, der ebullioskopischen Bestimmung nach zu schliessen, das normale Chloraurat bei mässiger Verdünnung nur zum kleinen Theil dissociirt.

Alkohol	15.9 g	—	—
Substanz	1.0111 g	1.4378 g	1.9144 g
Siedep.-Erhöhung	0.150°	0.243°	0.339°
Gef. Mol.-Gew.	365.7	378.1	400.4
Theor. Mol.-Gew. . . .	425.2		

Abnormes Piperidinchloraurat, $(C_5H_{12}N)_2AuCl_5$. Darstellung und Analyse des Salzes haben wir schon veröffentlicht.[1]) Es krystallisirt aus alkoholischer Lösung auf Aetherzusatz auch bei Gegenwart eines Ueberschusses von Goldchlorid, welcher hinreichen würde, das normale Salz zu bilden.

$(C_5H_{12}N)_2AuCl_5$. Ber Au 36.06. Gef. Au 35.91.

Der Zusatz von Aether ist dabei nicht unerlässlich. Wird 1 g Goldchlorid in 0.5 g Alkohol und einem Tropfen alkoholischer Salzsäure gelöst, mit einer heissen Lösung von 0.7 g Piperidinchlorhydrat in 3 g Alkohol versetzt, so zeigen die kleinen, beim Erkalten anschiessenden Krystalle den Schmelzpunkt des abnormen Salzes. Das Resultat bleibt unverändert, wenn die doppelte Menge Goldchlorid verwendet wird, endlich auch, wenn mit braunem Goldchlorid ohne Zusatz alkoholischer Salzsäure operirt wird (gef. Au 35.79). Aus wenig heissem Alkohol lässt sich das abnorme Piperidinchloraurat unverändert umkrystallisiren. (Gef. Au 35.99). Es erscheint bei raschem Erkalten als feines Krystallpulver, bei langsamem Erkalten in grossen körnigen Krystallen. In kaltem reinem Alkohol ist das Salz wesentlich schwerer löslich, als das normale. Wir fanden die Löslichkeit bei 20° zu 1 : 10.36, also sehr annähernd wie diejenige des Piperidinchlorhydrats im selben Lösungsmittel, welche wir zu 1 : 10.85 bestimmt haben. In heissem Alkohol ist das abnorme Chloraurat ungemein leicht löslich. Die ebullioskopische Untersuchung dieser Lösung ergab, dass es dabei in normales Salz und Piperidinchlorhydrat dissociirt.

Alkohol	15.9 g			
Substanz.	0.9672 g	1.5096 g	2.0395 g	2.8791 g
Siedep.-Erhöhung . . .	0.275°	0.399°	0.512°	0.577°
Gef. Mol.-Gew.	254.3	273.6	288.1	298.2
Theor. Mol.-Gew. . . .	547			

[1]) Diese Berichte 31, 914.

Zum Vergleich wurde auch eine ebullioskopische Untersuchung des Piperidinchlorhydrats bei ungefähr äquivalenten Concentrationen ausgeführt, welche das zu erwartende Resultat ergab, dass dieses Salz in kochender alkoholischer Lösung von mässiger Verdünnung nur ganz minimal dissociirt ist.

Alkohol . .	15.9 g		
Substanz . . .	0.2431	0.3982 g	0.5601 g
Siedep.-Erhöhung	0.150°	0.243°	0.339°
Gef. Mol.-Gew.	117.2	121.2	119.5
Ber. » »	121.6.		

Das abnorme Piperidinchloraurat fängt beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen gegen 178° an, sein Aussehen zu verändern, es sintert bei weiterem Erhitzen zu einer anscheinend halbgeschmolzenen Masse und schmilzt bei 197° (uncorr.) zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Beim Erkalten tritt eine eigenthümliche Erscheinung ein, welche besonders deutlich beobachtet werden kann, wenn man das Röhrchen mit Thermometer aus dem Heizbade heraushebt, sodass es an der Luft ziemlich rasch erkaltet. Es beginnt dann bald Krystallisation und in demselben Moment sieht man eine heftige Gasentwickelung, welche die Masse im Röhrchen verspritzt. Wiederholt man jetzt das Erhitzen, so schmilzt die Substanz etwas tiefer (191°), als vorher und durch häufigeres Schmelzen und Erstarrenlassen lässt sich der Schmelzpunkt immer mehr herabdrücken. Jedesmal beobachtet man im Moment des Erstarrens stürmische Gasentwickelung. Die letztere unterbleibt dagegen, wenn das Röhrchen mit der geschmolzenen Substanz rasch in kalte Schwefelsäure gesteckt, also sehr rasch abgekühlt wird.

Um die Natur dieser Vorgänge einigermaassen genauer beurtheilen zu können, wurden 2.5 g des abnormen Chloraurates in einem Reagensrohr im Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 193° entstand eine blasige, halbgeschmolzene Masse und bei 195° schmolz diese zu einer orangerothen, klaren Flüssigkeit zusammen, in der eine gleichmässige, schwache Gasentwickelung stattfand. Wurde nun der Apparat aus dem Bade genommen, so trat sofort, von oben beginnend, Erstarren ein und zugleich wurde die Gasentwickelung für einen Moment sehr stürmisch. Das entweichende Gas liess sich leicht als Chlorwasserstoff identificiren. Ein Emporschnellen der Temperatur im Momente des Erstarrens wurde nicht beobachtet. Die Erscheinung könnte dahin gedeutet werden, dass eine Zersetzung, welcher die Substanz im flüssigen oder festen Zustande nur langsam unterliegt, bei der gleichen Temperatur in dem Momente, in welchem die Substanz krystallisirt, eine bedeutende Beschleunigung erfährt. Oder aber es mag angenommen werden, dass sich der bei der Zersetzung bildende Chlorwasserstoff in der geschmolzenen Masse löst und beim Erstarren derselben plötzlich entweicht.

Ein inniges Gemenge gleicher Moleküle normalen Piperidinchloraurats und Piperidinchlorhydrats zeigte den Schmp. 188—191° und im Uebrigen genau dieselben Begleiterscheinungen, wie das abnorme Salz. Der Versuch, den Temperaturpunkt einer etwaigen Umwandelung des Letzteren in jenes Gemenge durch allmähliches Erhitzen eines Krystalls unter dem Mikroskop zu bestimmen, ergab kein bestimmtes Resultat, es wurde vor dem Beginn des Erweichens keine Veränderung des Krystalls wahrgenommen. Dilatometrische Versuche[1]) zur Feststellung des Umwandelungspunktes scheiterten daran, dass sich das Salz bei Gegenwart von Petroleum schon bei weit niederer Temperatur zersetzt, als wenn es allein erhitzt wird.

Wechselseitige Umwandelung der beiden Piperidinchloraurate. Die Umwandelung des abnormen Salzes in normales unter Abspaltung von Piperidinchlorhydrat erfolgt sowohl beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser, als auch beim Verreiben mit kaltem Wasser und lässt sich durch die beträchtliche Erhöhung des Zersetzungspunktes leicht constatiren.

Wurden 0.3 g normales Chloraurat in 0.6 g Alkohol gelöst, eine Lösung von 0.1 g Piperidinchlorhydrat in 0.8 g warmem Alkohol zugesetzt und mit Aether gefällt, so fiel reines abnormes Salz aus. (Ber. Au 36.02. Gef. Au 35.95.)

1.15 g normales Salz in der gleichen Menge Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen einer verdünnten alkoholischen Salzsäure versetzt und mit Aether gefällt, lieferten 0.85 g Salz mit einem Goldgehalt von 44.59 pCt. (Ber. normales Salz 46.38, abnormes Salz 36.06).

Wurde dieses Gemenge direct in alkoholischer Salzsäure gelöst und mit Aether gefällt, so fiel reines abnormes Salz aus. (Gef. Au 35.81.)

Wurden endlich 1.85 g normales Salz in 2.3 ccm alkoholischer Normalsalzsäure (ein Molekül Chlorwasserstoff auf 1 Molekül Salz) warm gelöst, so krystallisirten beim Erkalten grosse Blätter vom Schmelzpunkt des abnormen Salzes. (Gef. Au 36.41.)

Abnormes Isopropylaminchloraurat, $(C_3H_{10}N)_2AuCl_5$.

Das Salz fällt beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Goldchlorid und Isopropylaminchlorhydrat in salzsäurehaltigem Alkohol nicht direct aus, wohl aber, wenn zu dieser Lösung das doppelte Volumen Aether zugesetzt wird, und zwar einerlei, ob Goldchlorid im Ueberschuss ist oder nicht.

$(C_3H_{12}N)_2AuCl_5$. Ber. Au 39.86. Gef. Au 39.62.

[1]) Nach van't Hoff. Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897. S. 37.

Das Salz bildet ein goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, welches bei 159° schmilzt. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen rasch und zeigt bei erneutem Erhitzen wieder den Schmp. 159°. In Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich, von Wasser wird es schon beim Verreiben in der Kälte in das normale Isopropylaminchloraurat verwandelt.

$C_3H_{10}NAuCl_4$. Ber. Au 49.41. Gef. Au 49.38.

Das gleiche normale Salz krystallisirt aus einer mit Goldchlorid versetzten wässrigen Lösung von Isopropylaminchlorhydrat beim Verdunsten in gelben Tafeln. Wir fanden seinen Schmelzpunkt zwischen 131—135°, während Skraup und Wiegmann [1]) den Schmp. 72–73° angegeben haben.

Abnormes Chloraurat des 1-Methylpiperidins (*N*-Methylpiperidins). Das Salz krystallisirt aus einer mit Goldchlorid versetzten alkoholischen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Aether, auch wenn Goldchlorid im Ueberschuss angewendet wird, in dünnen, goldgelben Blättchen aus:

$(C_6H_{14}N)_2AuCl_5$. Ber. Au 34.31. Gef. Au 34.30, 34.01.

Es schmilzt schon zwischen 80 und 88° zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche bei geringer Unterkühlung wieder erstarrt. Ein molekulares Gemenge von normalem Chloraurat und 1-Methylpiperidinchlorhydrat schmolz bei der gleichen Temperatur. Das normale Salz, für welches schon Merling [2]) den Schmp. 225° gefunden hat, entsteht aus dem abnormen durch Behandlung mit Wasser. Das normale Salz lässt sich nicht nur aus reinem Alkohol, sondern, im Gegensatz zum Piperidinsalz, auch aus alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Selbst nach Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff fällt Aether nur normales Salz aus.

Chloraurate des 2.5-Dimetylpyrrolidins. Zur Darstellung dieser Salze verwendeten wir eine Base, welche bei der Bereitung von Diaminohexan aus Acetonylaceton [3]) als Nebenproduct gewonnen war. Aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorats fällt Goldchlorid einen gelben Niederschlag, der direct nur theilweise krystallinisch, zum anderen Theil ölig ist. Aber auch das Oel wandelt sich bei einigem Stehen in Krystalle um. Das Ganze hat den Goldgehalt des normalen Chloraurats.

$C_6H_{14}NAuCl_4$. Ber. Au 44.90. Gef. Au 44.62.

Die Fällung scheint jedoch nicht einheitlich zu sein; die direct krystallinisch ausgefallenen Theile schmolzen zwischen 96 und 100°, die erst ölig ausgefallenen, nachträglich erstarrten zwischen 86 und

[1]) Monatsh. f. Chem. 10, 112.
[2]) Ann. d. Chem. 264, 322.
[3]) Diese Berichte 22, 1858; 23, 1546.

95°. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier die Chloraurate der beiden, bisher nicht getrennten, stereoisomeren Dimethylpyrrolidine [1]) vorlagen. — Aus einer alkoholischen, salzsäurehaltigen Lösung von Dimethylpyrrolidinhydrochlorat und Goldchlorid krystallisirt auf Zusatz von Aether das abnorme Chloraurat in gelben Blättchen vom Schmp. 102—104°.

$(C_6H_{14}N)_2AuCl_3$. Ber. Au 34.31. Gef. Au 34.44.

Abnormes Chloraurat des Chinolins. Reines Chinolinchlorhydrat (aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt) wurde in concentrirter, etwas Salzsäure enthaltender, alkoholischer Lösung mit Goldchlorid versetzt, wobei sofort ein krystallinischer Niederschlag ausfiel.

$(C_9H_8N)_2AuCl_3$. Ber. Au 31.06. Gef. Au 31.17.

Das Salz schmilzt bei 180° zu einer klaren Flüssigkeit, in welcher erst gegen 260° Gasentwickelung eintritt. Bei der gleichen Temperatur zersetzt sich das in wässriger Lösung entstehende normale Chloraurat, nachdem es zwischen 235 — 238° geschmolzen ist. Aus der alkoholischen Lösung des normalen Salzes wird das abnorme gewonnen durch Sättigen mit Chlorwasserstoff und Fällen mit Aether (Gef. Au 31.19), dagegen kann das erstere aus verdünnter alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisirt werden. Aus dem abnormen Salz bildet sich das normale schon beim Verreiben mit kaltem Wasser.

Es erübrigt nun noch, das Verhalten der Chlorhydrate des Methylamins, Coniins, Pyridins und Anilins [2]) gegen alkoholisches Goldchlorid zu beschreiben, bei welchem, wie erwähnt, keine abnormen Chloraurate dargestellt werden konnten. Methylamin-, Coniin- und Anilin-Chlorhydrat [2]) werden aus alkoholischer, mit Goldchlorid versetzter Lösung durch Aether unverändert als farblose Krystallmassen ausgefällt. Dagegen liefert Pyridinchlorhydrat in alkoholischer, gleichwie in wässriger Lösung mit Goldchlorid einen Niederschlag von normalem Pyridinchloraurat.

$C_5H_5NAuCl_4$. Ber. Au 47.05. Gef. Au 46.97.

Dieses Salz ist im Gegensatz zu einer Angabe in Beilstein's Handbuch [3]) in (60 Theilen) heissem, siedendem Alkohol löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Ein sonderbares Verhalten konnten wir noch am normalen Chloraurat des Methylamins constatiren. Aus seiner Lösung in

[1]) Vergl. diese Berichte 28, 382.

[2]) Während in wässriger Lösung Anilinchlorhydrat reducirend auf Goldchlorid einwirkt, wobei eine violette Färbung auftritt, bleibt eine solche Reaction in alkoholischer Lösung aus.

[3]) 3. Auflage, III, 106.

reinem Alkohol fällt Aether nichts aus. Ebenso wenig scheidet sich aus einer warmen, sehr concentrirten, alkoholischen Lösung des Salzes in alkoholischer Normalsalzsäure beim Erkalten etwas aus. Sobald aber der alkoholisch-ätherischen Lösung Chlorwasserstoff oder der alkoholisch-salzsauren Lösnug Aether zugefügt wird, fällt farbloses Methylaminchlorhydrat nieder.

---

480. R. Camps: Synthese von α- und γ-Oxychinolinen.

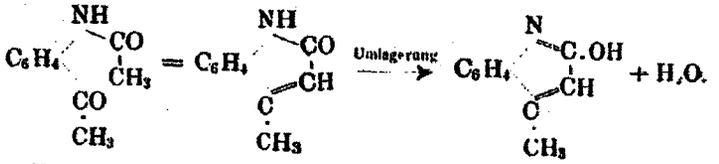
[Vorläufige Mittheilung.]

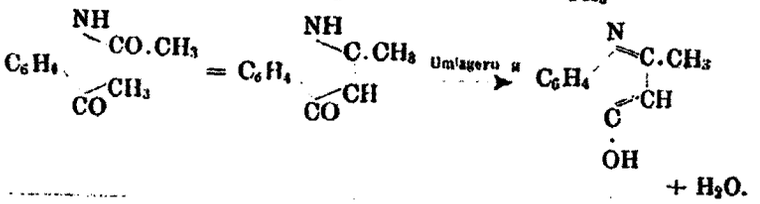
(Eingegangen am 14. November.)

Durch Einwirkung von Acetessigester auf Anilin bei 150° hat L. Knorr[1]) das Acetessigsäureanilid erhalten, welches durch concentrirte Schwefelsäure in das γ-Methylpseudocarbostyril und weiter durch Umlagerung in das α-Oxy-γ-methylchinolin übergeht. Substituirte Acetessigester, Benzoylessigester und Homologe des Anilins haben zu ähnlichen Ergebnissen geführt.

Unter anderen Bedingungen lässt sich nach Conrad und Limpach[2]) aus diesen beiden Componenten der β-Phenylamidocrotonsäureester gewinnen, der beim Erhitzen auf 250° Alkohol abspaltet und das γ-Oxychinaldin bildet. Auch hier lassen die Analoga der beiden Componenten entsprechende γ-Oxychinoline entstehen.

Beim Erhitzen von Acetyl-*o*-amidoacetophenon in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge begegnet man diesen Repräsentanten jener beiden Synthesen wieder, die zu gleicher Zeit, aber in verschiedener Menge auftreten. Während durch Erhitzen mit Salzsäure das Acetylamidoacetophenon verseift wird, erleidet es durch Aetzalkalien eine innere Anhydridbildung:





[1]) Ann. d. Chem. 236, 70; 245, 357. Diese Berichte 27, 1169; 31, 796, 2143.

[2]) Diese Berichte 20, 945, 1897; 21, 523, 1655; 24. 2990.

In gleicher Reaction wird etwas *o*-Amidoacetophenon aus dem Acetylderivat abgespalten. Ersteres condensirt sich einerseits mit einem zweiten Molekül *o*-Amidoacetophenon zu einem neuen Flavanilin, dem Ortho-Isomeren des Flavanilins (*p*-Flavanilin) von O. Fischer und C. Rudolph[1]), andererseits mit einem Molekül Acetyl-*o*-amidoacetophenon zum Acetyl-*o*-Flavanilin. Diese beiden Substanzen treten jedoch nur in geringer Menge auf.

Es hat sich im Laufe der Untersuchungen nun ergeben, dass gewisse Acidylderivate von Orthoamidoverbindungen von der allgemeinen Form $C_6H_4<^{NH_2}_{CO.R}$ und $C_6H_4<^{NH_2}_{CO.CH_2.R}$ dieser Reaction folgen. Sie ist einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig und ermöglicht, α- und γ-Oxychinoline von einer im Voraus zu bestimmenden Constitution darzustellen.

Wenn nicht in allen Fällen α- und γ-Oxychinoline nebeneinander auftreten, sondern nur eine von beiden Verbindungen, so ist der Grund dafür, 1. in der Constitution des zur Amidogruppe in Orthostellung befindlichen Carbonylrestes, 2. in der Zusammensetzung des Säurerestes zu suchen.

Bei dem oben angeführten Beispiel, dem Acetyl-*o*-amidoacetophenon, verläuft die innere Anhydridbildung nach zwei Richtungen:

Die Reaction ist zweideutig, es entstehen α- oder γ-Oxychinoline, wenn Carbonyl- und Säure-Rest nach dem Typus ($.CO.CH_2.R$) zusammengesetzt sind, beim obigen Beispiel ($.CO.CH_2.H$).

Die Reaction ist eindeutig, es entstehen α- und γ-Oxychinoline, wenn nur einer der beiden Reste nach dem Typus ($.CO.CH_2.R$) aufgebaut ist, der andere nach dem Typus ($.CO.R$), wo R z. B. H, OH, COOH, C_6H_5 bedeutet.

Aus dem Benzoylamidoacetophenon kann nur das γ-Oxy-α-phenylchinolin, aus dem Acetylamidobenzophenon nur das α-Oxy-γ-phenylchinolin hervorgehen.

Die Reaction versagt aus natürlichen Gründen, wenn nämlich Carbonyl- und Säure-Rest dem Typus ($.CO.R$) angehören, z. B. beim Benzoylamidobenzaldehyd, Formylamidobenzophenon.

Der in β-Stellung eintretende Substituent R ist von beiden Resten und der Constitution ($.CO.CH_2.R$) abhängig, so zwar, dass er bei den α-Oxychinolinen dem Säurerest, bei den γ-Oxychinolinen dem Carbonylrest entstammt.

Die Darstellung der Säurederivate der genannten beiden Klassen von Orthoamidoverbindungen gelingt leicht, wenn man Säurechloride oder Anhydride in Anwendung bringen kann. Jedoch in den Fällen,

[1]) Diese Berichte 15, 1500; 16, 73; 19, 1038.

wo die sehr reactionsfähigen Ketonsäurereste von der Form (. CO . CH_2 . CO . R) nur mit Hülfe ihrer Ester, wie z. B. Acetessigester, eingeführt werden können, gelingt es nicht immer, diese Acidylverbindungen zu isoliren. Neben Alkoholabspaltung findet gleichzeitig Wasseraustritt und damit Chinolinringschluss statt. Es entstehen dann nur α-Oxychinoline.

Schon vor Zeiten ist durch P. Friedländer[1]) eine derartige Reaction ausgeführt worden, beim Erhitzen von Acetessigester und Benzoylessigester mit *o*-Amidobenzaldehyd auf 160°, während diese Componenten in wässrig-alkalischer Lösung in wesentlich anderem Sinne reagiren. Später hat Guareschi[2]) ein ähnliches Beispiel an der Einwirkung von Cyanessigester auf *o*-Amidobenzophenon beschrieben.

Condensation des Acetyl-*o*-amidoacetophenons.

Eine siedend heisse Lösung von 8.8 g dieses Säurederivates (1 Mol.) in 50 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser wird mit (1 Mol.) 2.5 g Natriumhydroxyd, gelöst in 20 ccm Wasser, zwei Stunden am Rückflusskühler auf freier Flamme erhitzt.

Nach dem Abtreiben des Alkohols und des in geringer Menge zurückverseiften *o*-Amidoacetophenons durch Wasserdampf wird das aus feinen, weissen, glänzenden Nadeln bestehende Reactionsproduct abgesaugt, nach dem Trocknen mit Benzol ausgezogen und aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Blättchenartige, breite Nadeln vom Schmp. 223°. Ausbeute 5.5 g (69 pCt. der Theorie). Sie sind identisch mit dem von Knorr[3]) dargestellten α-Oxy-γ-methylchinolin, Schmp. 222°.

$C_{10}H_9NO$. Ber. C 75.47, H 5.66, N 8.80.
Gef. » 75.48, » 5.99, » 8.77.

Diese Oxybase wurde auch von A. Bischler[4]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetyl-*o*-amidoacetophenon bei Gelegenheit seiner Phenmiazinsynthese in geringer Menge beobachtet.

In den alkalischen Rohmutterlaugen, die auf ein kleines Volumen eingedampft werden, befindet sich das α-Methyl-γ-oxychinolin von Conrad und Limpach[5]).

Durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt es als verfilzte Krystallmasse aus, die ihren Eigenschaften gegen Natronlauge und Salzsäure entsprechend gereinigt und aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, umkrystallisirt wird. Ausbeute 1.3—1.6 g. 16—20 pCt. der Theorie.

[1]) Diese Berichte 16, 1838. [2]) Diese Berichte 27, Ref. 589.
[3]) Ann. d. Chem. 236, 83; diese Berichte 24, 855.
[4]) Diese Berichte 26, 1399. [5]) Diese Berichte 20, 947, 1398.

Breite, seideglänzende, bitter schmeckende Nadeln, die krystallwasserfrei bei 231° schmelzen. Reaction mit Eisenchlorid blutroth.

Analyse der bei 120—130° getrockneten Substanz:

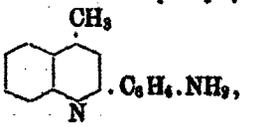
$C_{10}H_9NO$. Ber. C 75.47, H 5.66.
Gef. » 75.56, » 5.81.

In dem oben erwähnten Benzolauszuge befinden sich das *o*-Flavanilin und seine Acetylverbindung.

Verdampft man das Lösungsmittel, so hinterbleibt ein geringer harziger Rückstand, von dem ein Theil sich in wenig Alkohol leichter löst, der andere bleibt als weisse, pulvrige Masse zurück. Aus dieser Lösung wird durch concentrirte Salzsäure das salzsaure Salz des *o*-Flavanilins ausgefällt, welches sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe löst. Soda macht aus dieser Lösung die Base frei, die aus Alkohol in breiten, gelben, lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 83—84° erhalten wird.

Der weisse, in kaltem Alkohol schwerer lösliche Rückstand krystallisirt aus dem heissen Lösungsmittel in breiten, weissen Nadeln vom Schmp. 138°. Er ist das Acetyl-*o*-Flavanilin.

Das *o*-Flavanilin oder α-*o*-Amidophenyl-γ-methylchinolin:



$.C_6H_4.NH_2$,

entsteht in grösserer Menge durch längeres Erhitzen zweier Mol.-Gew. *o*-Amidoacetophenon mit Natronlauge in alkoholisch-wässriger Lösung. Aus 10 g Amidoketon und 3.0 g Natriumhydroxyd wurden nach 10 Stdn. 3.3 g, nach 24 Stdn. 5.0 g *o*-Flavanilin erhalten. Nach dem Abblasen des unveränderten Amidoacetophenons mit Wasserdampf bleibt das Chinolin als eine bald fest werdende Masse zurück, die über das salzsaure Salz gereinigt wird. Durch Soda lässt sich daraus die freie Base gewinnen. Aus Ligroïn oder Alkohol lichtbrechende, gelbe Nadeln, Schmp. 83—84°.

$C_{16}H_{14}N_2$. Ber. C 82.05, H 5.98, N 11.96.
Gef. » 82.34, » 6.13, » 11.84.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat vom Schmp. 138°.

$C_{18}H_{16}N_2O$. Ber. N 10.14. Gef. N 10.31.

Auch bei der Destillation von *o*-Amidoacetophenon wurde zuweilen aus noch nicht ermittelten Gründen die Bildung des *o*-Flavanilins beobachtet. Durch stetige Wasserabspaltung, die schon beim ersten Erhitzen einzutreten pflegt, wird die Destillation des Ketons unangenehm erschwert. Der Rückstand über 253° besteht dann im Wesentlichen aus *o*-Flavanilin, dessen Isolirung nach den oben gemachten Angaben leicht gelingt. Im Vacuum tritt diese Reaction nicht ein.

Eine weitere Bildungsweise des Flavanilins ist von A. Bischler[1]) beschrieben worden, der *o*-Amidoacetophenon mit der 3—4-fachen Menge Ameisensäure 5—6 Stdn. kochte. Statt des erwarteten Formylamidoacetophenons erhielt er das Formylisoflavanilin vom Schmp. 107° und daraus durch Erhitzen mit Salzsäure das salzsaure »Isoflavanilin«. Wegen Materialmangel konnte er die freie Base nicht erhalten. Die Angaben der Eigenschaften des salzsauren Salzes habe ich bestätigt gefunden, ferner gelang es leicht, durch Einwirkung von Ameisensäure auf *o*-Flavanilin das Formylisoflavanilin vom Schmp. 107° zu gewinnen, und endlich konnte durch kurzes Erhitzen von Ameisensäure mit *o*-Amidoacetophenon das Formyl-*o*-amidoacetophenon in 80 pCt. Ausbeute vom Schmp. 79° neben wenig Formyl-*o*-Flavanilin dargestellt werden. Ersteres geht durch Kochen mit Natronlauge in γ-Oxychinolin, Kynurin, über.

An dieser Stelle mögen noch einige ergänzende Angaben über das *o*-Amidoacetophenon Platz finden. Das aus *o*-Nitroacetophenon[2]) (dessen Sdp. zu 159° unter 16 mm Druck festgestellt wurde) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene *o*-Amidoacetophenon[3]) siedet bei 250—252° unter gewöhnlichem Druck und constant bei 135° unter 17 mm Druck. Es besitzt einen eigenthümlichen, basenartigen und zugleich süsslichen Geruch, der im verdünnten Zustande an Jasminblüthen erinnert und lange anhaftet, aber nicht den stechenden Geruch, der ihm von Gevekoht zugeschrieben wird. Zwar tritt bei der Reduction neben anderen Körpern stets noch ein Oel auf, das aber auch nicht stechend, sondern küpenartig riecht und zugleich an Chinolin erinnert. Dieses Oel, welches Gevekoht nicht beobachtet hat und welches der sauren Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf entzogen werden kann, lässt sich unter geeigneten Bedingungen (Zinn und 5-procentige Salzsäure) in grösserer Menge gewinnen und wird auch bei der Behandlung von *o*-Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Wasser bei Gegenwart von Salmiak in befriedigender Ausbeute erhalten. Es siedet im Vacuum bei 127—128° und 16 mm Druck, löst sich nicht in verdünnter Salzsäure und bildet beim Ueberhitzen unter Luftzutritt sehr reichliche Mengen von krystallisirtem Indigo. Es reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung erst beim Kochen, bildet mit gasförmiger Salzsäure ein mit Wasser zersetzbares Hydrochlorat, ein Chloroplatinat und scheint durch Essigsäureanhydrid nicht verändert zu werden. Durch stärkere Reduction mit Zinn und concentrirter Salzsäure wird es in *o*-Amidoacetophenon übergeführt. Demnach erscheint es als ein Reductionszwischenproduct (*o*-Acetophenylhydroxylamin?). Diese Indigobildung steht zu der von A. Emmer-

[1]) Diese Berichte 26, 1350.
[2]) Ann. d. Chem. 221, 325.
[3]) Diese Berichte 15, 2153.

ling und C. Engler[1]) beschriebenen ersten aller Indigosynthesen in sehr naher Beziehung. Weitere Untersuchungen dieses Oeles sind im Gange.

Wenn man den Process der Einwirkung von Natronlauge auf das Acetyl-*o*-amidoacetophenon überblickt, so findet man die Mannichfaltigkeit des Reactionsverlaufes bemerkenswerth, der 5 Substanzen entstehen lässt.

Man wird die Annahme machen müssen, dass zuerst etwas Acetyl-*o*-amidoacetophenon in seine Componenten Essigsäure und *o*-Amidoacetophenon verseift wird, von dem sich ein Theil mit einem Molekül Acetylderivat zum Acetyl-*o*-Flavanilin condensirt. Letztere Annahme fand durch das Experiment Bestätigung. Bald darauf beginnt der Oxychinolinringschluss, der das α-Derivat so auffallend begünstigt, wofür ein stichhaltiger Grund bis jetzt nicht gefunden werden konnte Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, dass bei den Acidylderivaten des *o*-Amido-Propiophenons und -Butyrophenons theilweise das Umgekehrte der Fall ist, theilweise die beiden Oxychinoline zu gleichen Procenten auftreten. Gleichzeitig verläuft die Reaction zwischen zwei Molekülen *o*-Amidoacetophenon zum *o*-Flavanilin und zwar nur sehr langsam, sodass beim Uebertreiben mit Wasserdampf noch nachweisbare Mengen von Amidoacetophenon erhalten werden.

In dieser Weise verläuft die Reaction bei folgenden Säurederivaten: Propionyl-, Butyryl-, Formyl- und Benzoyl-*o*-Amidoacetophenon, bei den beiden letzteren natürlich nur in eindeutigem Sinne. Aus Acetessigester und Benzoylessigester und *o*-Amidoacetophenon entstehen beim Erhitzen auf 150° das α-Oxy-β-Acetyl-γ-Methylchinolin und das α-Oxy-β-Benzoyl-γ-Methylchinolin.

Ferner reagiren nur eindeutig der Acetyl-*o*-amidobenzaldehyd zum Carbostyril, das Acetyl-*o*-amidobenzophenon zum α-Oxy-γ-Phenylchinolin, das *N*-Acetylisatin zur α-Oxycinchoninsäure und Acetyl-*o*-amidobenzoësäureester zum α-γ-Dioxychinolin.

Der Ringschluss bei letzterer Verbindung zum Dioxychinolin[2]) kommt aber nur unter vollständigem Wasserausschluss zu Stande, beim Erhitzen in Toluollösung mit feinvertheiltem Natrium (Drahtform). Unter anderen Bedingungen, wie Kochen mit Natronlauge oder Erhitzen mit Natriumäthylat in benzolischer Lösung, wurde entweder Acetyl-*o*-amidobenzoësäure oder Amidobenzoësäure zurückerhalten.

Aus naheliegenden Gründen wurde auch versucht, unter ähnlichen Bedingungen vom Acetylsalicylaldehyd zum Cumarin zu gelangen,

---

[1]) Diese Berichte 8, 885; 9, 1106, 1422; 28, 309.

[2]) Diese Berichte 15, 2151; 15, 2683; 22, 387.

aber bis jetzt mit negativem Resultat, wodurch jedoch die Unmöglichkeit jener Art der Entstehung noch nicht erwiesen sein soll.

Die Einwirkung von Bromessigester auf *o*-Amidoacetophenon bei 150—160° führt neben der Bildung von bromwasserstoffsaurem *o*-Amidoketon zum *o*-Flavanilin und dem o-Acetylanilidoessigester, der beim Kochen mit Natronlauge in die zugehörige Säure vom Schmp. 225° verseift wird, ohne dass Indolringschluss eintritt.

Beim Erhitzen mit Natronkalk wird dieser Ester in Zersetzungsproducte und in Skatol übergeführt, das am Geruch und der rubinrothen Färbung[1]) mit heisser concentrirter Schwefelsäure erkannt wurde.

Eine glattere Reaction im beabsichtigten Sinne erzielt man auch hier beim Erhitzen des Esters in Toluollösung mit Natriumdraht. Ausser Skatolcarbonsäure vom Schmp. 166° lassen sich nicht unerhebliche Mengen Skatol vom Schmp. 95° mit seinen charakteri-Eigenschaften isoliren.

Nach diesem Ergebniss und den bei der Chinolinsynthese gemachten Erfahrungen ist anzunehmen, dass auch andere Orthoamidoverbindungen von der allgemeinen Form $C_6H_4<^{NH_2}_{CO.R}$ bei der Einwirkung von Bromessigester, Monochloraceton, ω-Bromacetophenon und ähnlichen Halogenderivaten Indolabkömmlinge bilden werden, worüber später berichtet werden soll.

Dass diese Annahme viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, dafür sprechen die Versuche von Vorlaender[2]) und v. Schilling, die aus dem Phenylglycinorthocarbonsäurediäthylester den Indoxylsäureester darstellen lehrten.

Techn. Hochschule Karlsruhe, Chem. Laborat. (Prof. Engler).

---

481. Otto Ruff und Gerhard Ollendorff: Verfahren zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Um einen Zucker quantitativ und in reinem Zustande abzuscheiden, kann man sich der Hydrazone oder der Oxime bedienen. Die ersteren werden nach E. Fischer[3]) durch Salzsäure oder nach Herzfeld[4]) durch Benzaldehyd gespalten, die letzteren nach Piloty[5]) mit Brom zerlegt.

---

[1]) Diese Berichte 21, 1928. [2]) Ann. d. Chem. 301, 349.
[3]) Diese Berichte 22, 3218.
[4]) Diese Berichte 28, 442. Ann. d. Chem. 288, 144.
[5]) Diese Berichte 30, 1656.

Da die Oxime meist schwer krystallisirt zu erhalten sind, während es fast stets gelingt, mit Phenylhydrazin oder einem seiner Homologen ein Hydrazon zu isoliren, so ist man in der Regel auf die Spaltung der Hydrazone zur Gewinnung reinen Zuckers angewiesen, und diese liefert, soweit die genannten Methoden in Betracht kommen, nach unserer Erfahrung nur bei weniger empfindlichen Zuckern ein befriedigendes Resultat. Wir haben deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der Spaltung der Benzylphenylhydrazone mit Formaldehyd beruht.

Was zunächst die Isolirung der von uns untersuchten Zucker anbetrifft, so erkannten wir in dem Benzylphenylhydrazin das geeignetste Mittel dazu. Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[1]) haben dasselbe schon früher mit Erfolg verwendet. Es zeichnet sich dieses Hydrazin vor dem einfachen Phenylhydrazin durch die leichte Bildungsweise und die Schwerlöslichkeit seiner Hydrazone, vor den anderen substituirten Phenylhydrazinen durch seine einfache Darstellungsweise aus[2]). Wenn man unter geringer Aenderung der Vorschrift oben genannter Herren nicht in essigsaurer, sondern in neutraler alkoholischer Lösung arbeitet, so erhält man die Hydrazone gleich in ziemlich reinem Zustande. So z. B. das von den beiden Forschern nicht erhaltene

l-Xylosebenzylphenylhydrazon.

Dasselbe krystallisirt, wenn man 3 g Xylose in 5 ccm Wasser gelöst mit einer Lösung von 4 g Benzylphenylhydrazin in 20 ccm abs. Alkohol mischt und nach gelindem Erwärmen mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt. Nach einigen Stunden ist die ganze Masse zu einem Brei seidenglänzender weisser Nadeln erstarrt. Schmp. 99° (corr.)

$C_{18}H_{22}N_2O_4$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.82.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 0.1 pCt. Das Hydrazon ist in Aether leicht, in Alkohol sehr leicht löslich.

d-Arabinosebenzylphenylhydrazon

krystallisirt nach dem Zusammengeben der Componenten in 75-procentiger, alkoholischer Lösung sofort. Es schmilzt bei 174° (corr.) ebenso wie das entsprechende *l*-Hydrazon, für das Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein den Schmp. 170° angeben.

$C_{18}H_{22}N_2O_4$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.69.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 97, 227.

[2]) Minunni, Gaz. chim. ital. 22 (2), 219. Wesentlich für die Erzielung guter Ausbeuten ist, dass man das Phenylhydrazin und das Benzylchlorid unter Abkühlung zusammengiebt und dann erst erwärmt.

Es löst sich in Wasser nur spurenweise, in 75-procentigem Alkohol zu 0.09 pCt.

Durch diese geringe Löslichkeit in 75-procentigem Alkohol eignet es sich vorzüglich zu den wichtigen Trennungen der Arabinose von Xylose, Glucose und Galactose. Man löst zu dem Zweck die durch Titration ihrer Menge nach annähernd bestimmten Zucker in der 8-fachen Menge 75-procentigem Alkohol, fügt die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin hinzu und lässt ca. 12 Stunden stehen. Das Arabinosehydrazon wird abgesaugt und das in der Mutterlauge enthaltene Hydrazon des anderen Zuckers durch Wasserzusatz gefällt, oder, nach Verdampfen des Alkohols, direct mit Formaldehyd gespalten. Wir erhielten bei diesen Trennungen die entsprechenden Zucker leicht krystallisirt.

Bezüglich der übrigen Benzylphenylhydrazone konnten wir die Angaben Lobry de Bruyn's und Alberda van Ekenstein's bestätigen mit der Einschränkung, dass der Schmelzpunkt des Hydrazons der *d*-Glucose bei 165° (corr.) liegt und nicht bei 150°.

Wir haben ausserdem die Hydrazone der Lyxose, einer Tetrose und einer neuen Biose erhalten, über die wir demnächst berichten werden.

Bei unseren Versuchen nun, aus diesen Hydrazonen nach dem Herzfeld'schen Verfahren die reinen Zucker zu gewinnen, machten wir die üble Erfahrung, dass gelb bis braun gefärbte Syrupe resultirten, die sich mit der Zeit noch etwas dunkler färbten und durch Thierkohle nicht mehr entfärben liessen. Die Syrupe verloren wahrscheinlich in Folge von Condensation ihre ursprüngliche Löslichkeit in Alkohol. Das Hydrazon der Biose liess sich überhaupt nicht vollständig spalten.

Nun hatten wir bei anderen Versuchen das Benzylphenylhydrazon des Formaldehyds, seine leichte Bildungsweise und seine geringe Löslichkeit in Wasser kennen gelernt. Dies führte uns dazu, den Formaldehyd anstatt des Benzaldehyds als Spaltungsmittel der Hydrazone anzuwenden, eine Methode, die grossen Erfolg hatte. Wir erhielten als Endproducte klare, farblose und beständige Syrupe. Ja, wir konnten dieselben sogar, zur Entfernung des überschüssigen Formaldehyds, wiederholt auf dem Wasserbade eindampfen, ohne dass die geringste Zersetzung eintrat.

Die Spaltung geschieht am besten in folgender Weise: 1 g Benzylphenylhydrazon wird im Reagensglas in 2—3 ccm 30—40-procentiger, frisch destillirter Formaldehydlösung heiss gelöst und im Wasserbade erhitzt. Nach 5 Minuten bis ½ Std. (je nach dem angewandten Zucker) beginnt sich die Lösung zu trüben: es scheidet sich das Formaldehydhydrazon als schweres Oel ab. Die Reaction ist in längstens einer Stunde beendet. Man kühlt nun ab, entfernt

das Formaldehydhydrazon durch mehrmaliges Ausäthern, dampft die wässrige, noch viel Formaldehyd enthaltende Lösung auf dem Wasserbade ein, nimmt den rückständigen Syrup nochmals mit Wasser auf und dampft wieder ein. Diese Operation wird eventuell wiederholt, oder es wird, wo dies möglich ist, die geringe, noch etwa vorhandene Menge Metaformaldehyd durch Lösen des Syrups in absolutem Alkohol entfernt. So erhält man farblose Syrupe, die, soweit die Zucker krystallisirt bekannt sind, nach dem Impfen zu harten Krystallmassen erstarrten.

Wir haben nach dieser Methode eine ganze Anzahl Benzylphenyl-, Diphenyl- und einfache Phenyl-Hydrazone gespalten und zweifeln nicht an ihrer Anwendbarkeit auf die übrigen substituirten Phenylhydrazone. Wir haben die Erfahrung gemacht, dass bei den einfachen Phenylhydrazonen unser Verfahren vor der Benzaldehydspaltung wesentliche Vortheile nicht besitzt, dass dies aber bei den substituirten Phenylhydrazonen aus den oben ausgeführten Gründen in hohem Masse der Fall ist. Da nun durch die Arbeiten Lobry de Bruyn's und Alberda van Ekenstein's (loc. cit.) die einfachen Phenylhydrazone gegenüber den substituirten an Bedeutung verloren haben, so glauben wir, mit unserem Verfahren ein brauchbares Mittel zur Reindarstellung von Zuckern gefunden zu haben.

Formaldehydbenzylphenylhydrazon

erhält man beim Eindampfen von Benzylphenylhydrazin mit Formaldehydlösung auf dem Wasserbade als leicht gelb gefärbtes Oel, das nach einiger Zeit erstarrt und aus Alkohol binnen 24 Stunden in centimeterlangen, rein weissen Nadeln krystallisirt. Schmp. 41°.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.
Gef. » 79.99, » 7.01.

Das Hydrazon ist in fast allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, sehr leicht löslich.

Berichtigungen.

Jahrg. 32, Heft 14, S. 2549, Z. 21 v. u. lies: **Scheveningen** statt Schewe-
ningen.

» » » » » » Z. 19/18 v. u. lies: **Heerma Voss** statt Heerman
Voss.

» » » » » » Z. 17/16 v. u. lies: **mikrochemischen** statt mi-
neralogischen.

» » » » » » Z. 11 v. u. lies: **G. van Iterson jr.** statt
G. van Herson.

» » » » » » Z. 7 v. u. lies: **Baangracht** statt Boongracht.

» » » » » » Z. 6 v. u. lies: **Jhr. J. W. Six** statt J. W. Six.

» » » » S. 2765, Z. 6 v. u., Formel des Benzylallylamins muss
heissen: $NH_2.CH:C(CH_2.C_6H_5).CH_3$
statt $NH_2.CH_2.C(CH_2.C_6H_5):CH_2$.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 27. November 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgenden Worten:

»Der Trauerschmuck, welcher unserem gewohnten Sitzungssaale heute ein verändertes Aussehen giebt, zeigt Ihnen, dass wir einen Verlust zu beklagen haben, der uns besonders nahe berührt. In

FERDINAND TIEMANN

hat unsere Gesellschaft einen ihrer treuesten Förderer und Berather verloren. Hr. E. Fischer hat es übernommen, der heutigen Versammlung ein Bild seines Lebens und seiner Verdienste um die Deutsche chemische Gesellschaft zu entwerfen. Ich bitte Hrn. E. Fischer, das Wort zu nehmen.«

Hr. E. Fischer hält sodann die nachfolgende Gedächtnissrede:

Meine Herren!

Seit dem Tode A. W. von Hofmann's hat unsere Gesellschaft keinen Verlust erlitten, der ihre Lebensinteressen so unmittelbar berührte, wie das Hinscheiden des Mannes, dessen Gedächtniss diese Stunde gewidmet ist.

Keiner in unserem Kreise oder unter der tausendköpfigen Zahl der auswärtigen Mitglieder kann sich rühmen, auch nur annähernd so viel Opfer an Zeit und Mühe für sie dargebracht zu haben. Niemand war mit seinem Denken und Fühlen so sehr an ihren Geschicken betheiligt.

Nicht weniger als 24 Jahre bekleidete er das Amt eines Schriftführers, und zugleich hat er 15 Jahre lang die Redaction der »Berichte« geleitet; in der Vereinigung dieser beiden

verantwortungsvollen Aemter war er bis vor Kurzem der Mittelpunkt der Geschäftsführung, und wenn die kritische Zeit nach dem Scheiden des Gründers für die Gesellschaft ohne Schaden vorüber ging, so hat sie das in erster Linie den Diensten ihres treuen Eckarts, Ferdinand Tiemann, zu danken.

Erschütternd traf deshalb die Kunde von seinem plötzlichen Ende nicht allein die Familie, die Freunde und Arbeitsgenossen, sondern auch alle diejenigen, denen das Wohl unserer Vereinigung am Herzen liegt.

In der Blüthe des reiferen Mannesalters, wo die in jahrelanger rastloser Arbeit gesammelte Erfahrung immer schönere wissenschaftliche Früchte trug, aus dem vollen Leben, welches, ungewöhnlich reich an Erfolg, der sonnigen Tage noch viele hoffen liess, aus einem Familienkreise, wie er glücklicher nicht hätte zusammengesetzt sein können, fern von der Heimath hat ihn die tückische Krankheit hingerafft. Wie viel schöne Hoffnungen, wie viel werkthätige treue Freundschaft mit ihm zu Grabe getragen wurden, das zeigte die wehmüthige Stimmung der grossen Trauerversammlung, welche sich am 19. November auf dem traulichen Friedhofe zu Wannsee, in der Nähe des prächtigen Landsitzes, wo er die knappen Stunden sorgloser Musse zu verbringen pflegte, zusammengefunden hatte, um seinem Andenken den Tribut der Dankbarkeit darzubringen.

Das gleiche Gefühl des Schmerzes und das Bewusstsein einer tiefen Dankesschuld muss uns auch hier bewegen, wo wir gewöhnt waren, seine von Lebenslust und Thatkraft strahlende Persönlichkeit Jahr aus Jahr ein ihres Amtes als Schriftführer walten zu sehen oder den erfolgreichen Forscher die Resultate seiner experimentellen Arbeit verkünden zu hören.

Einige in diesem Kreise beklagen den Verlust des Jugendgefährten, der in treuer Anhänglichkeit gehalten, was der Knabe versprach. Ungleich grösser ist die Zahl derer, welche im reifen Alter seine opferwillige Freundschaft schätzen lernten, oder welche in ihm den stets hülfsbereiten Lehrer und Gönner fanden. Wir Alle aber dürfen mit aufrichtiger Huldigung den hervorragenden Fachgenossen ehren, der die reichen natürlichen Gaben in unermüdlicher Arbeit benutzt

hat, um die Grenzen unseres Wissens hinauszurücken und zugleich in glücklicher Anwendung wissenschaftlicher Erkenntniss auf praktische Probleme der Industrie neue Gebiete zu erobern.

Solche Männer sind selbst in unserer Zeit, wo mehr als je die Errungenschaft gelehrter Forschung in den Dienst des gewerblichen Lebens tritt, nicht gerade häufig, und wer den Leistungen Tiemann's gerecht werden will, muss dieser doppelten Thätigkeit besondere Aufmerksamkeit schenken. Mit der Gabe scharfer Beobachtung, schöpferischer Phantasie, kritischem Verstand und zäher Ausdauer, welche den Erfolg des Naturforschers bedingen, vereinigte er den geübten Blick und das besonnene Urtheil des geschäftskundigen Mannes, der das praktisch Mögliche rasch erkennt und mit richtig gewählten Mitteln zu erreichen weiss.

Dazu gesellte sich eine nie versagende Arbeitskraft, welche auch vor lästigen Aufgaben nicht zurückscheute, und die ungewöhnlich grosse Bereitwilligkeit, allenthalben zu helfen mit Rath und That, im Kleinen und Grossen, ohne Rücksicht auf die eigene Person.

Gerade diese Eigenschaft, welche bei ferner Stehenden wegen der energischen Form des Handelns nicht immer die gebührende Anerkennung fand, war ein wohlthuender Grundzug seines Charakters und hat ihm nicht allein viele Freundschaft erworben, sondern auch zum guten Theil seine rege Theilnahme an den Aufgaben unserer Gesellschaft bestimmt.

Johann Karl Ferdinand Tiemann wurde am 10. Juni 1848 zu Rübeland im Harz geboren, wo sein Vater William ein staatliches Hüttenwerk leitete. Die Familie war seit Jahrhunderten im Herzogthum Braunschweig ansässig und hatte dem Lande eine Reihe von Beamten meist im Forst- und Hütten-Fach geschenkt.

Den ersten Unterricht empfing der Knabe durch einen Hauslehrer in Wilhelmshütte bei Seesen, wohin der Vater 1852 übergesiedelt war. Die Ueberlieferung der Familie berichtet von schneller Auffassung und früh ausgesprochener Liebe zur Arbeit. Kinderspiele boten ihm wenig Reiz; um so lieber erging sich die jugendliche Unternehmungslust in weiten Streifzügen durch Feld und Wald, durch die sagen-

umwobenen Berge und Thäler des Harzes, wo Wissbegierde und Phantasie zugleich reichliche Nahrung fanden. Nicht minder wurde sein Interesse durch die Arbeiten auf der Hütte gefesselt, und man geht wohl nicht fehl in der Annahme, dass die hier gewonnenen Eindrücke bei der Wahl des späteren Berufes mitgesprochen haben. Bemerkenswerth ist auch die Neigung des frühreifen Knaben, mit dem Vater philosophische Betrachtungen anzustellen.

Als im Jahre 1859 die Hütte verkauft und die Familie nach Braunschweig übergesiedelt war, wurde Tiemann, der auf Wunsch des Vaters einen kaufmännischen Beruf ergreifen sollte, Schüler des dortigen Realgymnasiums, und nach Absolvirung desselben trat er in das Geschäft eines Drogenhändlers ein. Diesem Umstande verdankte er nicht allein die gründliche Kenntniss des gewerblichen Lebens, welche seinen späteren industriellen Unternehmungen sehr zu Statten kam, sondern auch die dauernde Freundschaft eines Mannes, der gleich ihm durch ungewöhnliche Thatkraft sich eine hervorragende Lebensstellung zu erobern wusste. Es ist der Director der Deutschen Bank, Rudolf Koch. Die geistig nahe verwandten Jünglinge benutzten die kärglichen Mussestunden zum gemeinsamen Studium der modernen Sprachen, und ihr Briefwechsel in fremder Mundart wurde bald so lebhaft, dass er bei einer übereifrigen Behörde sogar den Verdacht der Spionage erweckte.

Der Lehrling in dem Drogengeschäft war im übrigen nicht auf Rosen gebettet, und zu den strengen Anforderungen des Principals gesellte sich noch ein schmerzhaftes Fussleiden, welches dem jungen Manne die Lust an diesem Berufe vollends nahm.

Nach langem Zögern gab endlich der Vater, welcher für die Erziehung der Kinder nur beschränkte Mittel aufwenden konnte, im Jahre 1866 die Einwilligung zum Studium der Chemie und Pharmacie an dem Collegium Carolinum, der heutigen technischen Hochschule zu Braunschweig. Hier schloss Tiemann sich am meisten an die Professoren Otto und F. Knapp, den Schwager Liebig's, an. Von den Studiengenossen stand ihm W. Kubel am nächsten, und dem dauernden Freundschaftsverhältniss verdankt er indirect

einige seiner schönsten Erfolge. Denn von Kubel erhielt er die Anregung zu den Untersuchungen über das Coniferin und die Wasseranalyse. Nach Absolvirung der militärischen Dienstzeit und nach glücklich bestandenem Apotheker-Principal-Examen verliess Tiemann 1869 die Vaterstadt, um in Berlin sich weiter dem Studium der Chemie zu widmen. Eine warme Empfehlung von Knapp an A. W. Hofmann ebnete ihm den Weg. Mit freudiger Dankbarkeit gedachte er in späteren Zeiten des liebenswürdigen Empfanges durch den berühmten Berliner Professor und des mächtigen Zaubers, welchen dessen Persönlichkeit auf ihn ausübte.

Glücklichere Bedingungen für die weitere wissenschaftliche Ausbildung hätte der junge Mann nicht finden können. An der Spitze des kurz zuvor eröffneten neuen Universitäts-Laboratoriums stand A. W. Hofmann in altem Ruhme und jugendfrischer Schaffensfreude; um ihn geschart eine stattliche Anzahl jüngerer strebsamer Fachgenossen wie G. Krämer, A. Pinner, E. Sell, A. Bannow und C. Sarnow, welche dem Beispiel des grossen Lehrers nacheiferten.

Dass der neue Schüler nicht zögerte, an dem edlen Wettstreit theilzunehmen, sollte der Erfolg bald zeigen. Schon nach einigen Monaten, im Januar 1870, brachten unsere Berichte seine erste Publication über neue Guanidinabkömmlinge, in welcher die Bereitung des Naphtyldiphenyl- und Naphtyltolylphenyl-Guanidins nach dem Hofmann'schen Verfahren aus Sulfoharnstoff und Amin beschrieben wurde. Ihr folgte rasch eine zweite Mittheilung über die Darstellung von Di- und Trinitrobenzoësäure aus den entsprechenden Nitrotoluolen.

Wie sehr er sich gleichzeitig durch Talent und Eifer das Vertrauen Hofmann's zu erwerben wusste, beweist die Ernennung zum Vorlesungsassistenten, welche unmittelbar nach seiner Promotion im Sommer 1870 erfolgte.

Aber bevor noch das neue Amt angetreten war, rief ihn der Ausbruch des deutsch-französischen Krieges unter die Fahnen, wo er zuerst als Vicefeldwebel und dann als Leutnant im Braunschweigischen Infanterie-Regiment an mehreren Schlachten und der Belagerung von Paris theilnahm. Die gute Kenntniss der französischen Sprache brachte ihn mehr als Andere in Berührung mit der einheimischen Bevölkerung,

und in der Erinnerung an jene ereignissvolle Zeit, welche er gerne im Freundeskreise preisgab, kam neben der vaterländischen Gesinnung auch häufig das aufrichtige Mitgefühl mit dem schwergeprüften Feindeslande zum Ausdruck.

Das Glück, welches seinen Lebensweg so offenkundig begünstigte, blieb ihm auch in den Gefahren des Krieges treu. Verschont von den Kugeln, kehrte er im Mai 1871 in die Heimath zurück. Aber seine Gesundheit scheint doch durch die Strapazen des Feldzuges erschüttert gewesen zu sein, denn bald nachher warf ein Gelenkrheumatismus ihn auf das Krankenlager, und man kann sich der Vermuthung nicht verschliessen, dass hierdurch der Keim zu dem späteren Herzleiden gelegt wurde.

Kaum genesen, wandte er sich mit unvermindertem Eifer der wissenschaftlichen Arbeit wieder zu. An Gelegenheit dazu fehlte es im Hofmann'schen Laboratorium niemals. Um einen Begriff von der erstaunlichen Arbeitskraft des Meisters und ihrer Rückwirkung auf die Schüler zu bekommen, braucht man nur die Schilderung zu lesen, welche Tiemann selbst in der lebenswahren, warm empfundenen Gedächtnissrede auf Hofmann davon gemacht hat.

»Mit ungestümem Eifer schritt er damals voran, und wenn er erst von einer Sache ergriffen war, so schienen leibliche Bedürfnisse für ihn nicht mehr zu existiren. Eine längere Mittagspause war unnütze Zeitvergeudung, und die dem Schlaf gewidmete Zeit wurde auf ein Minimum beschränkt. Es war selbst für junge Kräfte zu jener Zeit nicht leicht, mit Hofmann Schritt bei der Arbeit zu halten, und ich wage zu bezweifeln, ob die zuweilen um 2 oder 3 Uhr Nachts an seine Assistenten gerichtete Einladung, nunmehr ein Glas Punsch zu trinken, da der Rest der Arbeit dann spielend zu erledigen sein werde, immer mit ungetheilter Freude begrüsst worden ist.«

Keiner von allen Schülern hat so lange und so innig mit dem Meister zusammengelebt, Keiner hat so sehr seine Gewohnheiten zum Muster genommen, wie unser Freund. Auch für ihn war es schliesslich ein selbstdictirtes Gesetz geworden, die Tagesstunden ganz dem Laboratorium zu widmen und dann bis tief in die Nacht hinein am Schreibtische zuzubringen.

Nur dadurch wird die vielseitige intensive Arbeit erklärlich, welche er als Experimentator, Schriftsteller und Lehrer, als Redacteur und Beamter unserer Gesellschaft, als Berather staatlicher oder städtischer Behörden und als Mitleiter grosser industrieller Unternehmungen bewältigen konnte.

Vom Vorlesungs-Assistenten rückte Tiemann bald zum Unterrichts-Assistenten im Laboratorium auf, und in dieser Stellung blieb er bis zum Tode Hofmann's, dem er in den letzten Jahren die ganze Last der Institutsverwaltung abgenommen hatte.

Gleichzeitig erstieg er die ganze Stufenleiter akademischer Würden. Im Jahre 1878 erfolgte die Habilitation als Privatdozent, 4 Jahre später wurde er zum ausserordentlichen Professor und 1891 zum ordentlichen Honorarprofessor ernannt.

Bei der Vermählungsfeier seines Freundes Baumann zu Heidelberg hatte er das Glück, die feingebildete Tochter des Philosophen Kuno Fischer, Fräulein Clara, kennen zu lernen und mit ihr 1884 den Bund fürs Leben zu schliessen. Der trefflichen Ehe sind drei blühende Kinder, ein Sohn und zwei Töchter, entsprossen, über deren körperliches und geistiges Wohl der Vater mit rührender Sorgfalt wachte. Der Tradition des Hofmann'schen Hauses folgend, machte das junge Paar sich ein Vergnügen daraus, in seinem behaglichen Heim eine zwanglose Gastfreundschaft zu pflegen, und in den letzten Jahren war sein stattliches Landhaus am Wannsee auch für den weiteren Kreis der Berliner Chemiker eine gern aufgesuchte Stätte heiteren, geselligen Verkehrs geworden.

Tiemann's wissenschaftliche Thätigkeit, deren Resultate sämmtlich in unsern Berichten in nicht weniger als 186 Abhandlungen niedergelegt sind, ist zumeist der organischen Chemie zu Gute gekommen. Sie ausführlich schildern zu wollen, würde den Rahmen dieser Skizze weit überschreiten. Aber aus den schönsten Blüthen sei es mir gestattet einen bescheidenen Kranz zu winden und dem Andenken des theuren Collegen als ein Zeichen des Dankes für 7-jährige nie getrübte Freundschaft zu widmen.

Am bekanntesten wurde Tiemann's Name, auch über den Kreis der Chemiker hinaus, durch die künstliche Dar-

stellung des Vanillins, welche er in Gemeinschaft mit W. Haarmann entdeckte und bis zur industriellen Verwerthung ausbildete.

Bei der Zerlegung des im Cambialsaft der Coniferen enthaltenen Glucosids mit Säuren hatte schon Kubel einen eigenthümlichen Vanillegeruch wahrgenommen; aber den räthselhaften Träger desselben zu fassen, blieb den Versuchen von Tiemann und Haarmann vorbehalten. In einer mustergültig durchgeführten Arbeit zeigten sie die Verwandlung des Coniferins in den Riechstoff der Vanilleschoten und stellten in aller Schärfe dessen Constitution fest. Dieser Erkenntniss folgten bald die totale Synthese des Vanillins aus der Protocatechusäure und ein ausgedehntes Studium aller zur Protocatechu-Gruppe gehörigen Verbindungen. Für den synthetischen Ausbau des Capitels leisteten die von Reimer gefundene Bildung der Oxyaldehyde aus Chloroform und Phenolen, sowie die Perkin'sche Reaction besonders werthvolle Dienste. Die Gewinnung des Vanillins aus Guajacol, die Synthese der Ferulasäure, Kaffeesäure, des Umbelliferons und des Gentisinaldehyds waren die rasch reifenden Früchte der umfassenden Arbeit. Hand in Hand damit ging die völlige Aufklärung des Coniferins, die künstliche Darstellung neuer Glucoside durch geschickt gewählte Verwandlungen des Coniferins, Glucovanillins und Helicins, sowie die gemeinschaftlich mit Will und vielen Schülern ausgeführte Untersuchung anderer natürlicher Glucoside oder ihrer Spaltungsproducte, des Hesperidins, Aesculetins und Daphnetins.

Obschon diese Versuche vorzugsweise vom chemischen Standpunkte unternommen waren, so spiegelt sich in ihnen doch auch das lebhafte Interesse des Autors an pflanzenphysiologischen Fragen; denn Betrachtungen über die Entstehung der studirten Producte im Pflanzenleibe sind nicht selten der Schilderung der chemischen Resultate angegliedert.

Dass er später in ähnliche Beziehungen zur Thierchemie trat, ist wohl dem Einfluss seines intimen Freundes E. Baumann zuzuschreiben. Die erste hierher gehörige Untersuchung, welche von beiden Forschern gemeinschaftlich unternommen wurde, betrifft die Constitution der Indoxylschwefel-

säure, welche von Baumann und Brieger als der Indigo liefernde Bestandtheil des thierischen Harns erkannt worden war.

Fünf Jahre später folgte Tiemann's ausgedehnte Studie über das Glucosamin. Durch die Umwandlung der Base in Phenylglucosazon gelang es alsbald, ihre nahen Beziehungen zum Traubenzucker, welche der Entdecker Ledderhose vergebens gesucht hatte, auf schlagende Weise festzustellen, und die Oxydation mit Salpetersäure führte zur Auffindung der sogenannten Isozuckersäure. Letztere hat dem Entdecker mehrfache Enttäuschungen bereitet; denn nachdem durch eine sehr gründliche Untersuchung ihre Structur festgestellt schien, nöthigte schliesslich der Vergleich mit den synthetischen Zuckersäuren zu einer Aenderung der Formel. Zuletzt wurde sie von Tiemann als das Derivat eines Hydrofurfurans betrachtet. Noch mühsamer gestaltete sich das weitere Studium des Glucosamins, an welcher auch der Verfasser dieser Skizze betheiligt war und welches aufgegeben werden musste, bevor das Endziel, die Aufklärung der Configuration erreicht war. Um die Schwierigkeiten der Untersuchung nur an der lästigen Beschaffung des Ausgangsmaterials zu kennzeichnen, mag hier die Bemerkung Platz finden, dass ein besuchtes Berliner Restaurant monatelang seinen ganzen Vorrath an Hummerschalen zur Bereitung des Glucosamins abliefern musste.

Die Verpflichtung, beim praktischen Unterricht einer grössern Zahl von Studirenden passende Themata für die Doctorarbeit zu stellen, nöthigt den akademischen Lehrer nicht selten zur Auffindung von Reactionen, welche ohne allzu grosse Mühe an zahlreichen Einzelbeispielen verfolgt werden können. Diesem Zwange folgend, sehen wir auch Tiemann, der sich in regster Weise an dem Unterricht betheiligte, von Zeit zu Zeit seine Lieblingsbeschäftigung mit den organischen Producten der Natur zu Gunsten von einfacheren synthetischen Studien zurückstellen. Dahin gehören namentlich seine Versuche über die Verwandlungen der Nitrile. Die Beobachtung, dass Cyanhydrine durch alkoholisches Ammoniak leicht in Amidonitrile umgewandelt werden, führte ihn zu einer neuen Darstellung der Amidosäuren, welche der Strecker'schen Alaninsynthese nachgebildet, aber viel allgemeiner und besonders auch für die aromatische Reihe anwendbar war.

Durch Combination der Nitrile mit dem Hydroxylamin zeigte er, dass die schon von Lossen beobachtete Bildung des Isuretins aus Blausäure und Hydroxylamin ein allgemeiner Vorgang sei und nannte die so resultirenden reactionsfähigen Basen Amidoxime. Ihre Wechselwirkung mit Säurechloriden, Aldehyden und Ketonsäuren gab dann weiter die Azoxime und Hydrazoxime, welche durch eine bis dahin nicht beobachtete cyclische Gruppe aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ausgezeichnet waren.

Wenn die bisher flüchtig skizzirten Leistungen schon genügen würden, unserem Freunde eine geachtete Stellung in der Wissenschaft zu sichern, so werden sie doch an Originalität der Ideen und Methoden, sowie an Fülle der thatsächlichen Beobachtungen noch weit übertroffen durch die glänzenden Untersuchungen in der Gruppe der Terpene und Campher, welche den Schluss seiner Lebensarbeit bilden. Die lange Reihe der hierauf bezüglichen Abhandlungen beginnt 1893. Aber die Versuche liegen zum guten Theil viel weiter zurück und fallen deshalb in eine Zeit, wo die Chemie der Terpene noch wenig geklärt war. Wie der Verstorbene im Freundeskreise gern erzählte, haben die Studien über das Iron und die Synthese des Jonons, welche in Gemeinschaft mit G. de Laire beziehungsweise P. Krüger ausgeführt wurden, nicht weniger als 7 Jahre angestrengter Arbeit gekostet, und wer die Schwierigkeiten der Forschung auf einem solchen ganz unbekannten Gebiete kennt, wird diese Frist nicht einmal lang finden.

Kein Kapitel der organischen Chemie ist im letzten Decennium so eifrig und von so vielen ausgezeichneten Beobachtern bearbeitet worden, wie die Terpengruppe. Nirgends haben aber auch die Ansichten und Formeln so rasch und oft gewechselt wie hier. Da auch jetzt noch manche Fragen in lebhaftem Flusse sind, so ist es für den ferner Stehenden kaum möglich, sich ein klares und vollständiges Bild von dem augenblicklichen Stande der Dinge zu machen und daran das Verdienst des einzelnen Forschers abzumessen. Dem Verfasser dieser Zeilen ist es deshalb eine wahre Beruhigung, mit dem eigenen Urtheile zurückhalten zu können, weil auf seine Bitte hin einer der besten Kenner der Terpenchemie, Hr. A. v. Baeyer, die Güte hatte, die Leistungen des Ver-

storbenen auf diesem Gebiete mit folgenden schönen Worten zu kennzeichnen und zu ehren:

»Tiemann's Arbeiten erstrecken sich über die vier Hauptgruppen der Terpenchemie, die Limonen-, die Pinen-, die Campher- und die Citral-Gruppe.

In der Chemie des Pinens und des Camphers hat er unsere Kenntnisse durch eine grosse Reihe neuer Derivate und Abbauproducte erweitert, es war ihm aber nicht beschieden, die vollständige Aufklärung dieses überaus schwierigen Kapitels der organischen Chemie zu erleben.

Seine Verdienste auf dem Gebiete der Citralgruppe gipfeln in der synthetischen Darstellung des als Riechstoff so werthvollen Jonons. Diese auch in wirthschaftlicher Beziehung wichtige Entdeckung fiel ihm aber nicht als zufälliger Fund in den Schooss, sondern war die Frucht einer langen und mühevollen Untersuchung des in der Veilchenwurzel enthaltenen Riechstoffes, des Irons. Bei seinen Bemühungen, diesen Riechstoff aus dem Citral aufzubauen, war er insofern vom Glück begünstigt, als er zwar nicht das Iron, wohl aber einen ähnlich constituirten und ebenso wohlriechenden Stoff auffand, das Jonon. Die Formeln, welche Tiemann sowohl für letzteres, als auch für den davon abgeleiteten Kohlenwasserstoff, das Jonen, aufgestellt hat, wurden durch eine Untersuchung von Baeyer und Villiger vollständig bestätigt, welche auf einem völlig verschiedenen Wege zeigten, dass die cyclische Condensation, auf welche Tiemann die Bildung des Jonons und des Jonens zurückgeführt hatte, in der That seiner Annahme entsprechend verläuft.

Wenn diese Arbeiten Tiemann's wegen ihres praktischen Erfolges auch die bekanntesten sind, so werden sie hinsichtlich des Einflusses auf den Fortschritt der Wissenschaft doch noch durch seine Untersuchungen über die Limonengruppe übertroffen. Diese Gruppe ist in neuerer Zeit bekanntlich hauptsächlich von Wallach untersucht worden, und ich selber habe auch Einiges zur Geschichte derselben beigesteuert. Wir beide konnten uns aber, wie dies in der Geschichte der Wissenschaft häufiger vorgekommen, nicht entschliessen, der von Georg Wagner mehr vom speculativen Standpunkt aus aufgestellten richtigen Theorie beizupflichten, wohl weil wir zu viel Details kannten und einigen zum Theil noch nicht auf-

geklärten, damit scheinbar in Widerspruch stehenden Thatsachen zu viel Werth beilegten. Da trat Tiemann in Gemeinschaft mit Semmler mit einer meisterhaften Untersuchung für diese Theorie ein und bewies durch eine Reihe ganz neuer Versuche die Richtigkeit derselben in so schlagender Weise, dass jeder Widerspruch verstummen musste. Die Chemie der Limonengruppe, zu der Terpin, das Terpineol, das Carvon, das Cineol u. s. w. zu rechnen sind, ist seit dieser Arbeit Tiemann's als abgeschlossen zu betrachten, und gehört zu den best bekannten Gebieten der organischen Chemie.«

Dass Tiemann's wissenschaftliche Entdeckungen der Industrie der Riechstoffe ganz wesentlich zu Gute gekommen sind, bedarf heutzutage, wo Vanillin und Jonon sich des allgemeinen Verbrauches erfreuen, keines Beweises mehr. Weniger bekannt aber dürfte der rege Antheil sein, den er auch an der Ausbildung der technischen Methoden und sogar an der geschäftlichen Organisation der neuen Fabricationen genommen hat.

Unmittelbar nachdem die künstliche Darstellung des Vanillins aus dem Coniferin aufgefunden war, wurde zu ihrer praktischen Ausnutzung 1874 von Dr. Haarmann eine Fabrik in Holzminden erbaut, welche bis heute unter der Firma Haarmann und Reimer, Commanditgesellschaft, betrieben wird. Ihr gehörte Tiemann als wissenschaftlicher Beirath an und in ähnlicher Beziehung stand er später zu der Firma de Laire & Comp. in Paris. Beiden Firmen gebührt das gemeinsame Verdienst, die Industrie der künstlichen Riechstoffe, welche sich bis 1874 auf Mirbanöl (Nitrobenzol) und die sogenannten Fruchtäther beschränkte, auf mehr als ein Dutzend Präparate ausgedehnt und zu hoher Blüthe gebracht zu haben. Den Löwenantheil an dem Erfolge haben allerdings Vanillin und Jonon gehabt. Aber auch bei ihnen musste derselbe mit grossen Opfern an Mühe und Sorge erkauft werden.

Das gilt zumal für das Vanillin. So lange es aus dem Coniferin, zu dessen Gewinnung der Holzmindener Fabrik von dem Herzog von Coburg-Gotha in liberaler Weise ein Tannenwald überlassen worden war, hergestellt werden musste, war der Preis so hoch und der Absatz so schwierig, dass

die Fabrication nicht lohnte. Ein Wechsel zum Bessern trat erst mit der Anwendung des Eugenol-Processes ein. Aber auch jetzt blieb noch geraume Zeit das Vorurtheil der Consumenten gegen das künstliche Product als ein erhebliches Hinderniss für den Verkauf bestehen.

Beim Jonon haben sich diese Schwierigkeiten nicht gezeigt, denn das werthvolle Präparat wurde bereitwillig von den Parfümeuren aufgenommen. Doch ohne Dornen sollte auch diese Rose nicht bleiben. Langwierige Patentprocesse, mit einem ungewöhnlich grossen Beiwerk von Gutachten und öffentlichen Kritiken, waren nöthig, um die Privilegien des Erfinders gegen fremde Ansprüche zu schützen, und nur zu häufig mussten die Freunde bittere Klagen über den dadurch entstandenen Verlust an kostbarer Zeit hören.

Die Vorliebe für organische Chemie ging bei Tiemann nicht, wie es sonst öfters vorkommt, bis zum völligen Verzicht auf anorganische Studien. Dass vielmehr sein Interesse der analytischen Chemie treu blieb, zeigt seine langjährige experimentelle Beschäftigung mit den Methoden der Wasseruntersuchung. Die erste Veranlassung dazu gab ihm die Bearbeitung einer von seinem Freunde Kubel 1866 herausgegebenen kleinen Anleitung für die Wasseranalyse. Die neue Auflage erschien 1874 und wurde 15 Jahre später von Tiemann und Gärtner zu einem ausführlichen Handbuche der chemischen und bacteriologischen Wasseruntersuchung vervollständigt. Das Werk ist wegen der sorgfältigen Kritik der Methoden längst ein unentbehrlicher Führer bei allen hierher gehörigen Arbeiten geworden.

Als bester Kenner der Wasseranalyse war Tiemann auch mehr als andere Fachgenossen berufen, bei der Lösung hygienischer Fragen mitzuwirken. Reichliche Gelegenheit dazu fand er als chemischer Berather der Militärbehörden und der Berliner Stadtverwaltung.

Die Beziehungen, welche er in dieser Eigenschaft zu dem jetzigen Oberstabsarzt Dr. C. Preusse erhielt, gestalteten sich bald zu innigem Freundschaftsverhältniss und sind der Wissenschaft durch zwei gemeinsame Arbeiten über die Bestimmung des Sauerstoffs und den Nachweis der organischen Substanzen im Wasser von Nutzen gewesen.

Das Bild von Tiemann's Lebensarbeit würde recht unvollständig sein, wollte man nicht seiner fruchtbringenden Lehrthätigkeit gedenken. 20 Jahre lang hat er als Unterrichts-Assistent am Hofmann'schen Laboratorium viele Hunderte von Studirenden in die praktische Chemie eingeführt, und die zahlreichen Abhandlungen der Schüler, welche in unseren Berichten veröffentlicht sind, geben Zeugniss von der regen wissenschaftlichen Arbeit, die unter seiner Leitung gedieh.

Nach Hofmann's Tode zog er sich vom Laboratoriums-Unterricht zurück, weil die immer grösser werdenden Anforderungen der industriellen Unternehmungen seine Kräfte allzusehr in Anspruch nahmen. Aber dem Institut blieb er als gern gesehener Gast und wissenschaftliche Zierde treu. Seine Absicht, in wenigen Monaten auch in's neue Haus mit überzusiedeln, wo einige Räume nach seinen Angaben und Wünschen eingerichtet wurden, sollte leider nicht mehr in Erfüllung gehen.

Seit seiner Habilitation hat er auch regelmässig Experimental-Vorlesungen über die verschiedensten Zweige unserer Wissenschaft gehalten, und seine Freude am Vortrag war so gross, dass es der ernsten Mahnung der Aerzte bedurfte, um ihn bei Beginn dieses Wintersemesters zum Verzicht darauf zu bewegen.

Zeitlich und örtlich auf's Engste mit der Laboratoriumsarbeit verknüpft war Tiemann's aufopfernde Thätigkeit für unsere Gesellschaft. Ihre Bureauräume sind nämlich, wie nur Wenigen bekannt sein dürfte, Nichts Anderes, als die dem ersten Assistenten des Universitäts-Laboratoriums zustehende Dienstwohnung, auf welche Tiemann und später Gabriel zu Gunsten der Gesellschaft verzichteten. Hier sind während 2 Jahrzehnten die Berichte, unser kostbarstes Gut, in mühsamer Arbeit entstanden, hier hat Tiemann 15 Jahre lang ununterbrochen jede freie Stunde benutzt, um ihre Redaction mit gewissenhafter Sorgfalt, sachkundigem Urtheil und voller Unparteilichkeit im Ehrenamte zu leiten. Wer einen Einblick in den Umfang dieser Geschäfte gethan, wer die Schwierigkeiten kennt, die manchmal hochgehenden Wogen wissenschaftlicher Polemik zu beruhigen, oder den

verletzten Stolz zurückgewiesener Autoren zu versöhnen, der wird gerne den schönen Worten beistimmen, mit welchen der Vorstand vor zwei Jahren in einer von Hrn. Wichelhaus entworfenen Adresse dem vom Amte scheidenden Redacteur Anerkennung und Dank aussprach.

Neue Gelegenheit zu einer ähnlichen Feier würde uns das nächste Jahr gebracht haben, wo Tiemann ¼ Jahrhundert das Amt des Schriftführers inne gehabt hätte. Auch in dieser Eigenschaft war es ihm beschieden, der Gesellschaft unschätzbare Dienste zu leisten. Die Abfassung der Protocolle über die Sitzungen der Gesellschaft und des Vorstandes, die Verhandlungen mit der Buchhandlung und der Druckerei, mit den staatlichen und städtischen Behörden, der umfangreiche Briefwechsel mit auswärtigen Mitgliedern oder Corporationen, die vor 3 Jahren erfolgte neue Organisation der Geschäftsführung, die Vorarbeiten für die Gründung des Hofmann-Hauses, waren zumeist seiner Fürsorge anvertraut, und wo es irgend wie galt, unbequeme Geschäfte zu erledigen oder repräsentative Pflichten zu erfüllen, da war Niemand so sehr wie er bereit, Zeit und Kraft einzusetzen. Dass ihm dabei sein klarer Blick in allen realen Dingen, die gründliche Bekanntschaft mit dem praktischen Leben, die Gewandtheit in Rede und Schrift, sowie die gute Kenntniss fremder Sprachen sehr zu Statten kamen, hat der Erfolg oft genug bewiesen.

Bei einer so vielseitig gestalteten Thätigkeit, wie sie unser Freund Jahr aus Jahr ein übte, liegt die Gefahr der Zersplitterung und der Oberflächlichkeit recht nahe. Was ihn davor stets geschützt hat, war die Gewissenhaftigkeit und peinliche Sorgfalt im Grossen und Kleinen, welche sein ganzes Handeln, von der wissenschaftlichen Beobachtung und correcten Führung der Geschäfte bis zur sauberen Handschrift und Pflege der äusseren Erscheinung kennzeichnete. Dazu gesellte sich Besonnenheit und trotz aller Energie, welche bis zur Rücksichtslosigkeit gegen die eigene Person gehen konnte, eine zögernde Bedächtigkeit in der Erledigung wichtiger Dinge. So kostete es ihn stets eine kleine Ueberwindung, zur Publication wissenschaftlicher Beobachtungen zu schreiten, und den ungeduldig drängenden Mitarbeiter pflegte er mit dem Ausspruch zu vertrösten, den Abhand-

lungen gehe es wie den Weinen, beide würden durch Lagern reifer und feiner. Obschon mit voller Ueberzeugung ein Kind unserer rasch vorwärts schreitenden Zeit, bekundete er anderseits in der treuen Anhänglichkeit an die Heimath, an Freunde und Untergebene, ja selbst an kleine Gewohnheiten den conservativen Sinn seines engeren Vaterlandes.

Gegen Fremde war er zuvorkommend und nachsichtig. Doch wenn ihm Unrecht geschah, oder andere wichtige Interessen gefährdet waren, so konnte das alte Sachsenblut bei ihm auch in's Wallen kommen und sich in ebenso schnellem wie kräftigem Handeln Luft machen. Dem Genuss geselliger Freuden war er nicht abhold, noch mehr liebte er körperliche Uebungen, wie Schwimmen, Reiten, Fusswanderungen, und eine frische, oft geübte Reiselust hatte ihn mit den meisten europäischen Ländern vertraut gemacht. Bei solcher Gelegenheit bereitete es ihm besonderes Vergnügen, die Fachgenossen aufzusuchen und die vielen Beziehungen, welche die Redaction der Berichte mit sich brachte, durch persönlichen Verkehr zu vertiefen.

Das oberste Gesetz seines Lebens aber blieb bis zum Schluss die Arbeit. Ohne sie würde es für mich keinen Werth mehr haben, konnte man öfter von ihm hören.

Um so härter traf ihn im vergangenen Juli der erste schwere Anfall des Herzleidens, nachdem er eben von einer anstrengenden Reise nach London zurückgekehrt war. Wochenlanges Krankenlager mit dem Zwang völliger geistiger Ruhe stellte seine Geduld auf eine harte Probe.

Doch noch einmal siegte die urwüchsige Kraft des Körpers. Lebenslust und Zuversicht kehrten wieder. Eine glückliche Kur in Bad Nauheim that das Uebrige, und als er im October zur Nachkur nach Meran ging, hatten wir die freudige Hoffnung, ihn bald in alter Frische wiederzusehen. Ein stattlicher Koffer voll Bücher und Manuscripte war mitgereist, weil der Genesende den sehnlichen Wunsch hatte, in der beschaulichen Musse des lieblichen Tiroler Thales dem verehrten Lehrer Hofmann durch Abfassung der Biographie den letzten Liebesdienst zu thun. Die Arbeit schien Hand in Hand mit der Genesung rüstig fortzuschreiten. Alle Briefe an die Familie und die Freunde

zeugten von alter Kraft und frischem Muthe, und schon traf man die Vorbereitungen zur Heimkehr. Da erfolgte ganz unerwartet und ohne erkennbare Ursache am Abend des 14. Novembers der zweite, tödtliche Anfall. Unter den Händen der liebenden Gattin ist er schnell und ohne ein Wort der Klage dahingegangen.

Ein köstliches Leben, reich an edlem Streben und glänzendem Erfolge, reich an beglückender Liebe und treuer Freundschaft war ihm beschieden.

So wollen auch wir nicht klagen.

Aber aus der dankbaren Erinnerung an Tiemann's segensreiches Wirken ringt sich unwillkürlich der Wunsch empor: Möge es niemals unserer Gesellschaft an Männern fehlen, welche, seinem opferfreudigen Beispiel folgend, ihre Geschicke mit Weisheit und Kraft zu lenken wissen!

Nachdem die Versammelten sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Sitzen erhoben haben, wird die Sitzung geschlossen.

Mittheilungen.

482. Alf. Werner und Edm. Stiasny: Ueber Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazo-Benzols.

(Eingegangen am 13. November.)

Trotzdem die Nitrirung des Azobenzols scheinbar in einfacher Weise erfolgt und sie seit ihrer ersten Bearbeitung durch Gerhardt und Laurent[1]) mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen ist, so konnte dennoch bis heute keine vollständige Klarheit über ihren Verlauf erzielt werden. Geradezu verblüffend wirkt, worauf schon Klinger und Zuurdeeg [2]) aufmerksam gemacht haben, für den dem Untersuchungsgebiete näher Tretenden die grosse Zahl sich widersprechender Angaben, durch welche die Chemie der Nitroazobenzole so ausserordentlich bereichert worden ist. Es war für uns keine angenehme Aufgabe, uns von der Unrichtigkeit einer grossen Zahl derselben überzeugen zu müssen, als wir uns, bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Constitution der sogenannten Azonitrolsäuren, mit den Nitroazobenzolen beschäftigen mussten. Das allgemeine Resultat unserer Beobachtungen kann kurz dahin zusammengefasst werden, dass alle von Janowsky gemachten Angaben über Nitroazobenzole und Benzolnitrolsäuren, die wir zu controlliren Gelegenheit hatten, sich als unrichtig erwiesen haben. Es würde zu weit führen, wenn wir alle unrichtigen Beobachtungen einzeln widerlegen wollten; wir begnügen uns damit, im Folgenden einen Ueberblick über den heutigen Stand unserer Kenntnisse der Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazo-Benzols zu geben.

a) Nitroazobenzole. In einer Zusammenstellung [3]) hat Janowsky als Nitroderivate des Azobenzols, die durch Nitriren von Azobenzol gebildet werden, zwei Mononitro-, fünf Dinitro- und fünf Trinitro-Azobenzole verzeichnet, über deren Natur wir uns orientiren wollen.

Von den beiden Mononitroderivaten ist die als Paranitroazobenzol bezeichnete und bei 137° schmelzende Verbindung von Gerhardt und Laurent durch Nitriren von Azobenzol in der Kälte dargestellt worden. Janowsky erwähnt als charakteristische Reaction dieser Substanz die intensive Blaufärbung, die sie mit Schwefelammonium und Alkali zeigt. Dies ist aber nicht richtig, denn Paranitroazobenzol, welches vollständig frei von Paradinitroazobenzol ist, löst sich in

[1]) Ann. d. Chem. 75, 73.
[2]) Ann. d. Chem. 255, 311, 315.
[3]) Monatshefte 7, 135.

Schwefelammonium und Kalilauge nicht mit blauer Farbe auf; die charakteristische Färbung kommt dem gleichzeitig gebildeten Dinitroazobenzol zu, von dem das Mononitroazobenzol nur schwierig zu reinigen ist.

Unterliegt es nun keinem Zweifel, dass das bei 137° schmelzende Nitroazobenzol wirklich zum Theil aus Paranitroazobenzol besteht, denn beim weiteren Nitriren desselben entsteht, neben anderen Producten, auch *p*-Dinitroazobenzol, so ist es andererseits ebenso sicher, dass wir es nicht mit einer einheitlichen Verbindung zu thun haben. Es fällt zunächst auf, dass der Schmelzpunkt des entsprechenden Azoxykörpers höher liegt (153°), als der des Azokörpers (137°), während in der Regel das Umgekehrte der Fall ist. Dass dem bei 137° schmelzenden Paranitroazobenzol (der Schmelzpunkt wird manchmal auch etwas höher, bis zu 139°, gefunden) noch ein höher schmelzendes Product beigemischt ist, zeigt sich, wenn man dasselbe mit Ligroïn auskocht; es wird dabei eine bei 143—144° schmelzende, sehr hell gefärbte Substanz ausgezogen, vielleicht *p*-Nitroazoxybenzol. Eine vollständige Reinigung des Paranitroazobenzols ist uns jedoch auch auf diesem Wege nicht gelungen, und man wird deshalb versuchen müssen, auf andere Weise zum reinen *p*-Nitroazobenzol zu gelangen. Durch partielle Reduction kann man aus dem bei 137° schmelzenden Product das *p*-Nitroazobenzol entfernen, und es bleibt dann *p*-Nitroazoxybenzol zurück.

Als zweites Mononitroazobenzol beschreibt Janowsky das durch Nitriren von Azobenzol in Eisessiglösung in nahezu quantitativer Ausbeute entstehende Product vom Schmelzpunkt 127°, dessen Constitution als Orthonitroazobenzol er durch Reduction zu Orthophenylendiamin festgestellt zu haben glaubt. Wir haben die Darstellung dieser Substanz nach seiner Vorschrift sehr oft wiederholt und in der That einen bei etwa 127° schmelzenden Körper erhalten, der aber keine einheitliche Verbindung ist. Das Product ist ein Gemisch von Paranitroazobenzol, *p*-Dinitroazobenzol und *p*-Nitroazoxybenzol. Das *p*-Dinitroazobenzol kann durch Reduction mit etwas Schwefelammonium bei Gegenwart von Alkali, wobei es sich mit blauer Farbe auflöst, ziemlich leicht getrennt werden. Der Rückstand giebt, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, Paraphenylendiamin.

Sowohl hierdurch, als auch durch das Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure, wobei je nach den Bedingungen wechselnde Mengen von *p*-Dinitroazobenzol und *p*-Dinitroazoxybenzol gebildet werden, konnte sicher nachgewiesen werden, dass von Orthonitroazobenzol in diesem Product auch nicht die Rede sein kann.

Das *o*-Nitroazobenzol vom Schmp. 127° ist somit aus der Literatur zu streichen. Es mag zum Schluss der Betrachtung der Mononitroazo-

benzole noch erwähnt werden, dass das Metanitroazobenzol von Meldola und Hanes[1]) aus Metanitroamidoazobenzol erhalten worden ist; auch aus Metanitranilin durch Einwirkung von Nitrosobenzol[2]) kann es dargestellt werden. Es bildet orangerothe Nadeln vom Schmp. 82—83°.

Von den Dinitroazobenzolen ist das *p*-Dinitroazobenzol von Gerhardt und Laurent durch Nitriren von Azobenzol in der Kälte gewonnen worden, welche Forscher ihm den Schmp. 201° zuertheilten. Willgerodt gab den Schmp. zu 215—220° an, Klinger und Zuurdeeg fanden ihn bei 216—220°. Ganz rein kann man das *p*-Dinitroazobenzol erhalten, wenn man es einige Zeit in Eisessiglösung mit etwas Chromsäure kocht. Beim Erkalten erhält man centimeterlange, flache, glänzende, rothe Nadeln, die scharf bei 221° schmelzen. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Paraphenylendiamin.

Die Natur der übrigen vier Dinitrokörper, die in der Aufzählung Janowsky's vorkommen, gestaltet sich folgendermaassen. Für das als Dimetadinitroazobenzol bezeichnete rothe Oel, das als Nebenproduct bei der Nitrirung des Azobenzols in der Kälte, sowie in Eisessiglösung auftritt, haben Klinger und Zuurdeeg gezeigt, dass es ein Gemenge ist. In der That sieht das wirkliche Dimetanitroazobenzol ganz anders aus. Wir haben es durch Reduction von *m*-Dinitroazoxybenzol darstellen können. Es bildet flache, röthlich-chamoisfarbene Nadeln, die bei 153° schmelzen.

Das dritte Dinitroazobenzol, mit dem Schmp. 208°, ist von Janowsky aus dem sogenannten Orthonitroazobenzol gewonnen worden und wird von ihm *o*-*p*-Dinitroazobenzol genannt. Nachdem die Natur des *o*-Nitroazobenzols aufgeklärt ist, kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das bei 208° schmelzende Product unreines Paradinitroazobenzol war, womit auch die Blaufärbung mit Schwefelammonium und Kali übereinstimmt. Wir haben durch Nitriren des sogenannten *o*-Nitroazobenzols vom Schmp. 127° in der That *p*-Dinitroazobenzol in guter Ausbeute erhalten können.

Ferner beschreibt Janowsky einen Dinitroazokörper vom Schmp. 205°, den er durch Nitriren von Paranitroazobenzolparasulfonsäure dargestellt hat; für diesen nimmt er, da die Dipara- und die Ortho-Parastellung bereits vergeben sind, Meta-Parastellung der Nitrogruppen an. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch dieser Nitroazokörper, in dessen Reductionsproducten Janowsky nur Paraphenylendiamin auffinden konnte, mit dem *p*-Dinitroazobenzol identisch ist. Es ist diese Stellung übrigens auch aus den bis jetzt bekannten Nitrirungsregeln abzuleiten. Der nicht substituirte Phenylrest der Azobenzolsulfonsäure wird sicher in Parastellung zur Azogruppe nitrirt werden,

[1]) Diese Berichte 29, R. 660. [2]) Bamberger, Privatmittheilung.

und wenn im zweiten Kern die in Parastellung befindliche Sulfonsäuregruppe durch NO_2 verdrängt wird, so wird diese Nitrogruppe ebenfalls die Parastellung einnehmen müssen.

Für das letzte der beschriebenen Dinitroazobenzole, das bei der Nitrirung von Azobenzol in der Wärme entsteht und bei 180° schmelzen soll, giebt Janowsky keine Stellung der Nitrogruppen an; die blassgelbe Farbe dieses Productes beweist jedoch, dass sicher kein Azokörper vorgelegen hat, und die über die Verbindung gemachten weiteren Angaben weisen darauf hin, dass das von uns näher charakterisirte *p*-Dinitroazoxybenzol vorgelegen hat. Die kritische Betrachtung der von Janowsky beschriebenen fünf isomeren Dinitrobenzole ergiebt somit, dass sie bis auf eines, nämlich das längst (seit 1857) bekannte *p*-Dinitroazobenzol von Gerhardt und Laurent, aus der Literatur zu streichen sind. Neben diesem und dem schon erwähnten, von uns dargestellten 3.3'-Dinitroazobenzol ist noch das von Willgerodt und Ferko[1]) synthetisch erhaltene 2.4-Dinitroazobenzol (aus 1.2.4-Chlordinitrobenzol und Phenylhydrazin) bekannt; dasselbe bildet rothbraune Nadeln, die bei 116—117° schmelzen.

Sämmtliche, in Janowsky's Zusammenstellung figurirenden isomeren Trinitroazokörper sind ebenfalls aus der Literatur zu streichen! Es sind dies die folgenden:

1. Trinitroazobenzol, Schmp. 112°, von Petriew dargestellt; dasselbe ist nach den Untersuchungen von Klinger und Zuurdeeg ein Gemisch von Trinitroazoxybenzolen.

2. Trinitroazobenzol vom Schmp. 170°, welches von Janowsky durch Nitriren von Mononitroazobenzol erhalten wurde. Klinger und Zuurdeeg konnten hierbei nur ein Gemisch von *o*- und *m*-Trinitroazoxybenzol gewinnen. Bei Wiederholung desselben Versuches unter weniger energischen Bedingungen haben wir *p*-Dinitroazoxybenzol, zunächst vom Schmp. 185°, in guter Ausbeute erhalten. Nach der Beschreibung zu schliessen, die Janowsky von seinem vermeintlichen Trinitroazobenzol giebt, hat er sicher unreines Dinitroazoxybenzol in den Händen gehabt.

3. Das bei 124° schmelzende Trinitroazobenzol, aus sogenanntem Metadinitroazobenzol dargestellt, von dem Klinger und Zuurdeeg nachgewiesen haben, dass es ein Gemisch von Trinitroazoxybenzolen ist.

4. Trinitroazobenzol vom Schmp. 160°, aus Paradinitroazobenzol durch Einwirkung von Salpetersäure entstehend. In Wirklichkeit erhält man bei dieser Reaction je nach den Bedingungen *p*-Dinitroazoxybenzol vom Schmp. 185°, wie im experimentellen Theil bewiesen wird, oder *p*-Trinitroazoxybenzol vom Schmp. 135—136°, wie Klinger und Zuurdeeg gezeigt haben.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 352.

5. Das Trinitroazobenzol vom Schmp. 185°, welches bei der Nitrirung von *p*-Dinitroazobenzol in der Hitze gebildet werden soll und das Klinger und Zuurdeeg nicht erhalten konnten, ist, wie wir uns überzeugten, *p*-Dinitroazoxybenzol.

Es hat sich somit von sämmtlichen von Janowsky als Trinitroazobenzole bezeichneten Producten auch nicht eines als dieser Formel entsprechend erwiesen.

Sicher bekannt sind heute folgende vier Trinitroazobenzole:

1. 2.4.4'-Trinitroazobenzol, $O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NO_2).NO_2$.

Willgerodt erhielt diesen Körper aus *o*-*p*-Dinitroazobenzol, $C_6H_5.N:N.C_6H_3<^{NO_2\,(2)}_{NO_2\,(4)}$, welches aus dem synthetisch gebildeten Hydrazokörper erhalten wurde, als er dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Salpetersäure (1.51) nitrirte [1]). Auch aus dem Dinitrohydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_3<^{NO_2\,(2)}_{NO_2\,(4)}$, kann es durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure (1.51) gewonnen werden, und wir haben es aus dem entsprechenden Trinitroazoxykörper darstellen können. Schliesslich entsteht dieses Trinitroazobenzol auch aus dem entsprechenden Hydrazoproduct durch Oxydation mit Quecksilberoxyd, und da der Hydrazokörper aus *m*-Dinitrochlorbenzol und *p*-Nitrophenylhydrazin

$$O_2N.C_6H_4.NH.NH_2 + Cl.C_6H_3(NO_2).NO_2$$
$$= HCl + NO_2.C_6H_4.NH.NH.C_6H_3(NO_2).NO_2$$

von uns synthetisirt wurde, so sind die Stellungen der Nitrogruppen einwandfrei festgelegt.

Dieser Trinitroazokörper bildet rothe Nadeln vom Schmp. 172°.

2. 2.4.3'-Trinitroazobenzol, $NO_2C_6H_3(NO_2).N:N.C_6H_4(NO_2)$.

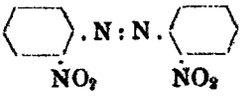
Das 2.4.3'-Trinitroazobenzol ist von Klinger und Zuurdeeg [2]) durch Reduction aus dem entsprechenden Azoxykörper erhalten worden. Da sie dessen Bildung sowohl beim Nitriren von *o*- wie auch

[1]) Journ. für prakt. Chem. 42, 127.

[2]) Ann. d. Chem. 255, 329.

von *p*-Nitroazoxybenzol beobachteten und bei dessen Reduction *m*-Nitranilin nachweisen konnten, so war die Stellung der Nitrogruppen der obigen Formel entsprechend bestimmt.

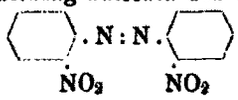
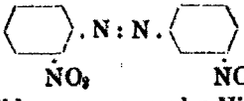
Wir haben denselben Azokörper durch Oxydation des, aus *m*-Nitrophenylhydrazin und Dinitrochlorbenzol entstehenden Hydrazokörpers synthetisch aufbauen und die angegebene Stellung der Nitrogruppen bestätigen können. Das 2.4.3'-Trinitroazobenzol bildet rothe Nadeln, die bei 172° schmelzen.

3. 2.2'.4'-Trinitroazobenzol, 

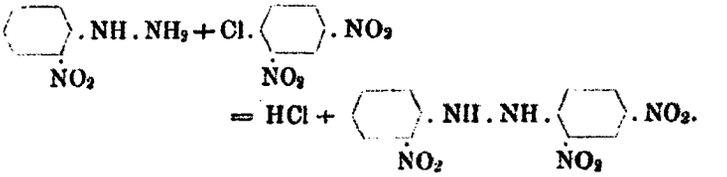
Als 2.2'.4'-Trinitroazobenzol ist von Klinger und Zuurdeeg ein durch Reduction des entsprechenden Azoxykörpers entstehendes Product beschrieben worden, das aus Eisessig in schönen hellgelben Nadeln vom Schmp. 220° krystallisirt und bei weiterer Reduction *o*-Nitranilin giebt.

Hierin haben sich die beiden Forscher getäuscht; der von ihnen als *o*-Trinitroazobenzol angesprochene Körper ist vielmehr der entsprechende Hydrazokörper, und die vermeintliche Beständigkeit desselben gegen Oxydationsmittel beruht darauf, dass das durch Salpetersäure gebildete Product den gleichen Schmelzpunkt hat, wie der Trinitrohydrazokörper, und ihm ähnlich sieht.

Der Azokörper von obiger Constitution bildet orangefarbene Nadeln vom Schmp. 172°; er entsteht aus dem bei 220° schmelzenden, gelben Hydrazokörper durch Oxydation mit Quecksilberoxyd. In Bezug auf die Stellung der Nitrogruppen musste Klinger die Entscheidung zwischen den Formeln

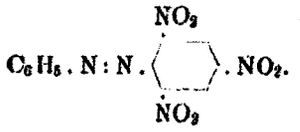
I.  und II. 

offen lassen, da sich beide mit der Bildung aus *o*- und *p*-Nitroazoxybenzol und der Reduction zu *o*-Nitranilin vereinen lassen. Wir haben auf synthetischem Wege den Beweis für die Formel I erbringen können, indem wir *o*-Nitrophenylhydrazin mit Dinitrochlorbenzol condensirten:



Der auf diesem Wege gebildete Hydrazokörper ist identisch mit der von Klinger und Zuurdeeg durch Reduction des Azoxykörpers erhaltenen Verbindung vom Schmp. 220°.

Ein viertes Trinitroazobenzol ist schon vor längerer Zeit von E. Fischer synthetisch erhalten worden, nämlich dasjenige, in welchem die Nitrogruppen die 2.4.6-Stellungen einnehmen:



Es bildet dunkelrothe, feine Prismen, vom Schmp. 142°.

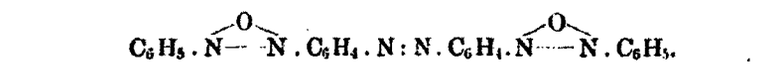
b) Nitroazoxybenzole. Die Chemie der Nitroazoxybenzole ist, im Vergleich zu derjenigen der Nitroazobenzole, sehr einfach. Die beiden Mononitroazoxybenzole, die schon Zinin[1]) durch Nitriren von Azoxybenzol erhalten hat, liegen in Bezug auf ihre Constitution vollständig klar. Das *p*-Derivat schmilzt bei 158°, die *o*-Verbindung bei 49°.

Ueber die Natur einer von Zinin aus *o*-Nitroazoxybenzol durch Reduction erhaltenen Verbindung hat die von uns durchgeführte Untersuchung vollständige Klarheit gebracht; ihre Constitution konnte endgültig festgestellt werden.

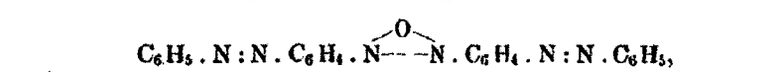
Wie Zinin[2]) beobachtet hat, werden dem *o*-Nitroazoxybenzol durch Schwefelammonium zwei Sauerstoffatome entzogen, und es entsteht dabei eine bei 88° schmelzende, schwach gelb gefärbte Substanz, deren Bildung folgendermaassen formulirt werden kann:

$$C_{12}H_9N_3O_3 + 2H_2 = 2H_2O + C_{12}H_9N_3O.$$

Alexejeff betrachtete diese Verbindung, der er die verdoppelte Molekularformel zusprach, als Di-azoxy-azokörper und nach folgender Structurformel aufgebaut:



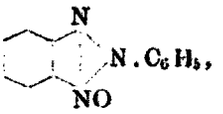
Der niedrige Schmelzpunkt sowohl als die wenig ausgesprochene Eigenfarbe der Verbindung widersprechen jedoch dieser Formel, was durch Vergleich mit dem durch Reduction von Paranitroazobenzol entstehenden Hexaazoxybenzol[3]), dem folgende Formel zukommt,



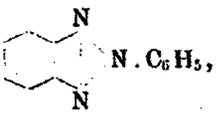
das bei 206° schmilzt und intensiv braunroth gefärbt ist, sofort klar wird. In der That ist der Körper viel weniger complicirt und zwar der einfachen Molekularformel entsprechend zusammengesetzt, er ist

[1]) Ann. d. Chem. 114, 218.
[2]) Ann. d. Chem. 114, 222. [3]) Monatsh. für Chem. 7, 129.

der einfachste Repräsentant der von Willgerodt Azonitrosokörper genannten Verbindungen; es kommt ihm folgende Formel zu:

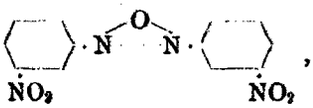


d. h. er ist nach obiger Bezeichnungsweise Phenylaznitrosobenzol zu nennen. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure kann er mit grosser Leichtigkeit in das bekannte Phenylazimidobenzol,



übergeführt werden.

Von Dinitroazoxybenzolen ist bis jetzt nur das symmetrische Dimetaderivat,



welches durch Reduction des Metadinitrobenzols entsteht[1]), untersucht worden.

Wir haben durch Oxydation von *p*-Dinitroazobenzol in überraschend glatter Weise das *p*-Dinitroazoxybenzol darstellen können. Dasselbe entsteht nämlich bei gewöhnlicher Temperatur aus dem *p*-Dinitroazobenzol, unter dem oxydirenden Einfluss rauchender rother Salpetersäure. Ein ähnlich leichter Uebergang eines Azo- in einen Azoxy-Körper ist bis jetzt wohl noch nicht beobachtet worden[2]). Das *p*-Dinitroazoxybenzol bildet schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 192°.

Trinitroazoxybenzole können, wie aus den Untersuchungen von Klinger und Zuurdeeg hervorgeht, durch energisches Nitriren von Azo- oder Azoxy-Benzol, resp. deren Mononitro- und Dinitro-Derivaten gewonnen werden. Nachdem wir über die Producte, die bei der gemässigten Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzol entstehen, Klarheit gewonnen hatten, haben wir, zum Vergleich mit den durch Aufbau aus 1.2.4-Chlordinitrobenzol und Nitrophenylhydrazinen gewonnenen Trinitroazobenzolen, die Producte, die bei energischerer Einwirkung gebildet werden, ebenfalls in den Kreis der Untersuchung

[1]) Diese Berichte 18, 2552.

[2]) Wie ich nachträglich finde, ist von Lobry de Bruyn (R. 13, 122) ein in orangerothen Nadeln krystallisirendes Paradinitroazoxybenzol vom Schmp. 211° beschrieben worden. Ueber die Ursache dieser abweichenden Angabe kann ich noch keinen Aufschluss geben.

gezogen. Während Klinger und Zuurdeeg hierbei nur 2.4.4'- und 2.4.3'-Trinitroazoxybenzol isoliren konnten, hat sich aus unseren Versuchen ergeben, dass neben den beiden erwähnten Verbindungen ein drittes Trinitroazoxybenzol, und zwar als Hauptreactionsproduct, gebildet wird. In diesem dritten Trinitroazoxybenzol nehmen die Nitrogruppen die Stellungen 2.4.4' ein; dasselbe ist identisch mit der von Klinger und Zuurdeeg bei der energischen Nitrirung von Paradinitroazobenzol erhaltenen Verbindung.

Wir haben in voller Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Klinger und Zuurdeeg die Thatsache constatirt, dass bei energischer Nitrirung von Azobenzol nur verschwindende Mengen von Nitroazobenzolen gebildet werden, dagegen in der Hauptmenge Nitroazoxybenzole entstehen, was unter Berücksichtigung des von uns nachgewiesenen, leichten Uebergangs von Dinitroazobenzol in Dinitroazoxybenzol leicht verständlich erscheint.

c) Nitrohydrazobenzole. Wenden wir uns nun zur Betrachtung der Nitroderivate des Hydrazobenzols.

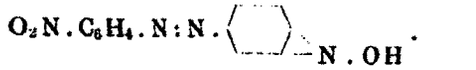
Schon im Jahre 1872 hat Julie Lermontow aus Paradinitroazobenzol durch Reduction mit kaltem Schwefelammonium eine Dihydroverbindung erhalten, die sie, nach Analogie mit dem aus Azobenzol unter gleichen Reductionsbedingungen entstehenden Hydrazobenzol, als *p*-Dinitrohydrazobenzol ansprach. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung gab Lermontow zu 220° an.

Janowsky hat die Untersuchung dieses Reductionsproductes wieder aufgenommen und ist dabei zu ganz anderen Resultaten gelangt; er erhielt, ausgehend von Paradinitroazobenzol, garnicht die Lermontow'sche Dihydroverbindung, sondern eine, nach seiner Analyse ein Sauerstoffatom und ein Wasserstoffatom weniger enthaltende Substanz vom Schmp. 218°[1]).

Janowsky betrachtet diesen Körper als den Vertreter einer noch nicht bekannten Körperklasse, die er Azonitrolsäuren nennt, und giebt ihm die Constitution

$$O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.\dot{N}.OH$$
$$O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.\dot{N}.OH$$

oder auch

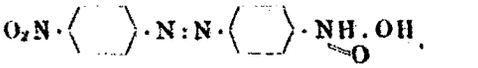


Trotzdem er die Lermontow'sche Verbindung nicht erhalten konnte, nimmt er an, dass die Reduction der Nitroazoverbindungen verschieden verläuft, je nachdem man dieselbe kalt beginnt und durch Erwärmen beendet oder gleich von Anfang an siedend heiss reducirt.

[1]) Monatsh. für Chem. 6, 162.

Im ersten Fall sollen erst Nitrohydrazokörper und im Weiteren Amidohydrazokörper entstehen, die dann zu Aminen gespalten werden, im letzteren Fall soll die Reduction an der Nitrogruppe beginnen und die Azogruppe intact bleiben.

Willgerodt[1]), der nach den Angaben Janowsky's die Darstellung der Paranitroazobenzolnitrolsäure versuchte, konnte sie nicht erhalten, sondern bestätigte die Angaben von J. Lermontow. Den Schmelzpunkt seiner Dihydroverbindung giebt er zu 248—250° an, also um 30° höher als J. Lermontow. Die eigenthümliche Fähigkeit des erhaltenen Hydrirungsproductes, in Alkalien mit blauer Farbe sich zu lösen, eine Eigenschaft, die er bei verschiedenen, synthetisch durch Condensation von aromatischen Hydrazinen mit *o-p*-Dinitrohalogenbenzolen gewonnenen Hydrazokörpern nicht beobachten konnte, veranlassten ihn, für die von J. Lermontow aufgefundene Verbindung folgende neue Constitutionsformel,



aufzustellen.

Diese letztere, im Verein mit der nicht mehr aufgefundenen Nitrolsäure von Janowsky, für die Willgerodt den Namen Azhydroxyazoverbindungen einführt, bildet die Grundlage einer neuen, von Willgerodt entwickelten Hydrirungstheorie der Nitrokörper, auf die hier um so weniger eingegangen zu werden braucht, als es sich herausgestellt hat, dass beide Grundlagen derselben unhaltbar sind.

Als Resultat unserer Untersuchungen über die Reductionsproducte an Nitroazoxy- und Nitroazo-Körpern durch Schwefelammonium hat sich feststellen lassen, dass bei dieser Reaction in ganz normaler Weise die Hydrazokörper gebildet werden.

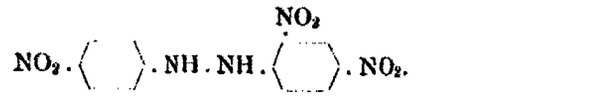
Ein Reductionsproduct von der von Janowsky ermittelten Zusammensetzung konnte nie beobachtet werden, wohl aber stets eine mit den von ihm angegebenen, chemischen und physikalischen Eigenschaften ausgestattete Verbindung, nämlich der schon von J. Lermontow aufgefundene und auch von Willgerodt wieder analysirte Dihydrokörper. Auch wir haben ihn verschiedentlich dargestellt und analysirt; wir konnten aber nie einen höheren Schmelzpunkt als 234° beobachten, und zwar diesen letzteren bei einem sicher vollständig reinen Präparat.

Wir haben uns vergeblich bemüht, aus *p*-Mononitroazobenzol die einfachste Benzolazonitrolsäure zu erhalten; sollte sie wirklich auf diesem Wege trotzdem darstellbar sein, so wird sie sich sicher identisch erweisen, wie aus dem Folgenden noch überzeugender sich ergeben wird, mit dem ebenfalls noch unbekannten *p*-Nitrohydrazobenzol.

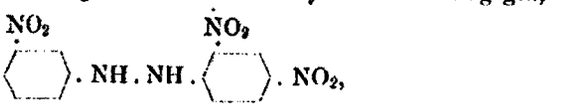
[1]) Journ. prakt. Chem. 42, 49.

Die Klasse der Janowsky'schen Nitrolsäuren, von Willgerodt Azhydroxyazoverbindungen genannt, ist daher aus der Literatur zu streichen.

Die Annahme von Willgerodt, dass die Reduction der Nitroazokörper an der Nitrogruppe beginnt, ist ebenfalls irrthümlich; wir haben auf synthetischem Wege, durch Combination von Hydrazinen mit *o-p*-Dinitrochlorbenzol Hydrazokörper gewonnen, von denen einzelne die Fähigkeit zur Bildung intensiv blau gefärbter Alkalisalze besitzen, wie das durch Reduction von *p*-Dinitroazobenzol entstehende *p*-Dinitrohydrazobenzol. Aus unseren, in dieser Richtung allerdings nur zum Theil abgeschlossenen Versuchen hat sich ergeben, dass nur solche Hydrazokörper direct in Alkali löslich sind, die beide Parastellungen durch Nitrogruppen besetzt haben, so z. B. in ganz hervorragendem Maasse das durch Einwirkung von Paranitrophenylhydrazin auf *o-p*-Dinitrochlorbenzol entstehende Trinitrohydrazobenzol, dem folgende Formel zukommt:



Es bildet hellbraune Nadeln, die den Schmp. 213° haben und giebt mit Kali und Natron intensiv blau gefärbte Salze. Das 2.4'.2'-Trinitrohydrazobenzol ist dagegen nicht direct in Alkali löslich, aber man erhält eine intensive Blaufärbung bei Zusatz von Alkali zur acetonigen Lösung; das 2.4.3'-Trinitrohydrazobenzol hingegen,

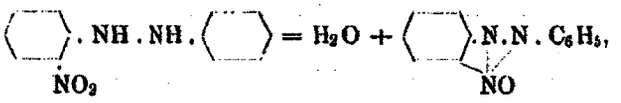


zeigt keine Blaufärbung mehr, auch nicht in Acetonlösung. Es ergiebt sich hieraus, dass Nitrohydrazokörper, in denen die Nitrogruppen die Parastellungen zur Hydrazogruppe einnehmen, aciden Charakter haben, der sie befähigt, blaugefärbte Metallsalze zu bilden. Es ist diese Erscheinung in Parallele zu stellen mit den bekannten, ganz analogen Eigenschaften des Tetranitrodiphenylessigesters, des Tetranitrodiphenylmethans und zahlreicher anderer Verbindungen.

Nach dem Gesagten kann wohl kein Zweifel mehr bestehen, dass die Lermontow'sche und alle ihr entsprechenden Verbindungen Nitrohydrazokörper sind.

Willgerodt hat bei seinen Untersuchungen über Nitrohydrazokörper die Erfahrung gemacht, dass dieselben leicht unter Wasserabspaltung in Aznitrosoverbindungen übergehen und glaubte aus der Unfähigkeit der Azonitrolsäuren, in dieser Richtung in Reaction zu treten, ebenfalls eine Stütze für seine Ansicht, dass sich bei der Reduction von Nitroazobenzolen der Wasserstoff an die Nitrogruppe

anlagere, erblicken zu dürfen. Die genauere Erforschung der Aznitrosobildung hat aber ergeben, dass zu dieser Reaction nur zur Hydrazogruppe orthoständige Nitroreste befähigt sind, und da von Janowsky sicherlich nie eine solche orthosubstituirte Verbindung gewonnen worden ist, so würde das Argument schon damit unhaltbar werden. Wir haben aber nun gefunden, dass überhaupt nicht alle orthonitrirten Hydrazokörper zu dieser Wasserabspaltung, die sich im einfachsten Fall bei der Reduction des o-Nitroazoxybenzols folgendermaassen abspielt,



befähigt sind.

Das 2.4.2'-Trinitrohydrazobenzol kann z. B. tagelang mit Eisessig gekocht werden, ohne dass eine Veränderung eintritt, und auch beim 2.4.3'- und 2.4.4'-Trinitrohydrazobenzol haben wir nie eine Veränderung in diesem Sinne beobachten können, während sie beim 2.4-Dinitrohydrazobenzol in alkoholischer Lösung durch einen Tropfen Alkali momentan erfolgt.

Es ergiebt sich hieraus, dass der Eintritt einer Nitrogruppe, vielleicht allgemeiner einer sauren Gruppe, in den zweiten Kern eines *o*-nitrirten Hydrazobenzols die Fähigkeit desselben zur Wasserabspaltung unter Ringschluss wenn nicht vollständig aufhebt, so doch in bedeutendem Maasse einschränkt.

Im Folgenden findet sich das experimentelle Material, welches zu obigen Entwickelungen geführt hat, zusammengestellt.

Experimenteller Theil.

1. Mononitroderivate.

Die Nitrirung des Azobenzols wurde nach drei verschiedenen Methoden durchgeführt, die wir in folgender Weise bezeichnen wollen:

1. Nitrirungsmethode zur Darstellung von *p*-Nitroazobenzol;

2. Nitrirungsmethode zur Darstellung des sogenannten *o*-Nitroazobenzols[1]);

3. Methode zur Darstellung von Trinitroazoxybenzolen (Klinger und Zuurdeeg)[2]).

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzol nach Methode 3 führt zu Trinitroderivaten und wird deshalb bei der Besprechung dieser Verbindungen beschrieben werden.

[1]) Monatsh. für Chem. 8, 56.

[2]) Ann. d. Chem. 255, 331.

Nach Methode 1 verfährt man folgendermaassen: Man trägt innerhalb $1^1/_2$ Stunden Portionen von 10 g fein zerriebenen Azobenzols in je 30 g Salpetersäure ein (spec. Gew. = 1.51), welche durch Eisgemisch abgekühlt wird; die Temperatur soll während der Operation nicht über + 6° steigen. Das Nitrirungsgemisch stellt man während 10 Stunden in einen Eisschrank, trägt es dann in eiskaltes Wasser ein, filtrirt das Reactionsproduct ab und wäscht es mit Wasser, bis letzteres keine saure Reaction mehr zeigt.

Durch Behandeln des Rohproductes mit kaltem Aceton theilt man dasselbe in einen in Aceton leicht löslichen und einen schwer löslichen Antheil. Der durch Verdampfen der Acetonlösung verbleibende Rückstand wird am Rückflusskühler dreimal mit siedendem Alkohol ausgezogen; aus den alkoholischen Lösungen scheidet sich beim Abkühlen ein Brei nadelförmiger Krystalle aus, die noch mit öligen Substanzen verunreinigt sind und durch viermaliges Auskochen mit Aether davon befreit werden.

Aus Alkohol umkrystallisirt werden röthlich-gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 138—139° erhalten; die Ausbeute aus 30 g Azobenzol beträgt 8—9 g.

Das so gewonnene Product wollen wir, wie üblich, als Paranitroazobenzol bezeichnen.

Der bei der Extraction mit kaltem Aceton zurückbleibende Rückstand, der als Hauptmenge *p*-Dinitroazobenzol enthält, wird in siedendem Aceton gelöst, aus dem sich beim Erkalten Dinitroazobenzol in fast reinem Zustand, bei 215° schmelzend, abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus ca. dreissig Theilen Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 219°; in der Mutterlauge findet sich in ziemlich grosser Menge ein sehr hellgelb gefärbtes Product vor, welches durch Fällen der Krystallisationslauge mit Wasser erhalten werden kann; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 144°; es ist *p*-Nitroazoxybenzol.

Gehen wir nun zur Betrachtung der bei 138—139° schmelzenden, als Paranitroazobenzol bezeichneten Substanz über.

Dieselbe ist keine reine chemische Verbindung, was durch folgende Beobachtungen sicher festgestellt wird. Behandelt man dieselbe mit siedendem Ligroïn, so löst sich eine hellgelbe Verbindung auf, deren Schmelzpunkt bei 141° liegt, während der Rückstand immer noch bei 138° schmilzt. Bei der Reduction, die wir unter den verschiedensten Bedingungen versucht haben und für die wir schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben sind, werden nachstehende Resultate erhalten: Je 0.5 g *p*-Nitroazobenzol werden in Alkohol bis zum Sieden erhitzt und zu der Lösung werden 6—7 Tropfen Ammoniumsulfhydrat zugesetzt, wobei die Farbe von Orange nach Olivengrün umschlägt. Es wird nun sofort mit Wasser verdünnt, mit einem

Tröpfchen Salzsäure versetzt und der gebildete hellgelbe Niederschlag abfiltrirt.

Zieht man denselben, nachdem man ihn getrocknet hat, mit Chloroform aus, so geht nur ein Theil davon in Lösung, und es bleibt ein orangegelbes Pulver zurück; nach Umkrystallisation aus Aceton schmilzt es bei 218°, doch kann der Schmelzpunkt durch weitere Reinigung noch erhöht werden. In Alkali löst sich die Verbindung mit kornblumenblauer Farbe auf; sie hat sich identisch erwiesen mit dem später zu beschreibenden Dinitrohydrazobenzol, was den Beweis dafür ergiebt, dass dem sogenannten Paranitroazobenzol in der Regel noch geringe Mengen *p*-Dinitroazobenzol beigemischt sind.

Die in Chloroform gelöste Substanz wird, da sie sich aus diesem Lösungsmittel in wenig geeigneter Form ausscheidet, aus Alkohol umkrystallisirt und dabei in sehr dünnen, grünlich-gelb gefärbten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 149° liegt.

0.1218 g Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{12}H_9N_3O_3$. Ber. N 17.23. Gef. N 17.38.

Analyse und Eigenschaften dieses Körpers stimmen somit auf diejenigen des Paranitroazoxybenzols, mit welchem er sich bei genauem Vergleich auch identisch erwiesen hat.

Das wirkliche *p*-Nitroazobenzol kann in den Reductionsproducten als solches nicht mehr aufgefunden werden, was dadurch bedingt wird, dass es sehr leicht vollständig reducirt wird und in Folge dessen in der Reductionsflüssigkeit, die sich auf Zusatz von Salzsäure intensiv roth färbt, als Paraamidoazobenzol gelöst bleibt.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt sich somit, dass das *p*-Nitroazobenzol im Wesentlichen ein Gemisch von Paranitroazobenzol und Paranitroazoxybenzol ist; vielleicht hat man es mit einer molekularen Verbindung der beiden Nitrokörper zu thun, denn ähnliche molekulare Vereinigungen von Azo- und Azoxy-Körpern sind auch in anderen Fällen beobachtet worden, so z. B. beim 2.4.4'-Trinitroazobenzol.

Als wichtig ist die Thatsache hervorzuheben, dass schon bei der Bildung von Mononitroazobenzol, die bei niedriger Temperatur vor sich geht, theilweise Oxydation der Azogruppe zur Azoxygruppe erfolgt.

2. Nitrirung zur Darstellung von o-Nitroazobenzol.

1. 20 g Azobenzol wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und durch allmähliches Eintragen von 25 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) in die auf 90° erwärmte Lösung nitrirt, was unter sehr heftiger Reaction vor sich ging. Nach dem Erkalten schied sich ein Krystallbrei aus, der von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und

aus Aether und Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt des Productes lag zunächst bei 127°; durch Umkrystallisation aus Methylalkohol konnte er auf 131° gebracht werden.

Zur Feststellung der Natur dieser Substanz wurde sie einer weiteren Nitrirung unterworfen, da hierbei nach Janowsky *o-p*-Dinitroazobenzol entstehen soll.

a) Es wurden 7 g des bei 127° schmelzenden Productes in 30 ccm Salpetersäure eingetragen und zu dem Gemisch wurde soviel Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) zugegeben, bis eine klare Lösung erfolgt war. Die über Nacht gestandene, salpetersaure Lösung hatte gelbe Krystallnadeln abgeschieden, die den Schmp. 184° zeigten. Durch Umkrystallisation aus Benzol stieg ihr Schmelzpunkt auf 192°; die Substanz zeigte alle Eigenschaften des im Folgenden noch zu beschreibenden Paradinitroazoxybenzols.

b) 5 g sogenanntes o-Nitroazobenzol (von einer zweiten Darstellung) wurden nach und nach in 40 ccm Salpetersäure eingetragen und ihre vollständige Lösung durch Zusatz von Salpetersäure (1.56 spec. Gewicht) erzielt. Nach 12-stündigem Stehen hatten sich gelbe Nadeln von *p*-Dinitroazoxybenzol abgeschieden, die abfiltrirt wurden; aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat schied sich eine gelbe Masse aus, die sich ebenfalls als *p*-Dinitroazoxybenzol erwies.

2. 25 g Azobenzol wurden in Eisessig gelöst und bei 50° allmählich mit 25 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) versetzt, wobei durch Kühlung die Temperatur unterhalb 55° gehalten wurde. Nach 12-stündigem Stehen hatte sich eine dunkelbraune Masse ausgeschieden, die mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen wurde und bis auf einen geringen rothen Rückstand in Aether aufgelöst werden konnte; aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte das Product nur unscharfe, um 127° liegende Schmelzpunkte.

Bei der Reduction desselben in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium war auf Zusatz von Alkali, je nach der Menge des verwendeten Schwefelammoniums, eine blaue bis grüne Färbung zu beobachten. Zur Isolirung der Reductionsproducte wurde folgendermaassen verfahren: Die Lösung des Nitroazobenzols in Alkohol wurde mit wenig Schwefelammonium etwa ½ Minute auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf in Wasser gegossen, wodurch eine Fällung entstand, die, mit verdünnter Natronlauge verrieben, einen hellgelben Rückstand neben einer intensiv blauen Lösung ergab. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellte die in Natronlauge unlösliche Substanz einen schwach gelb gefärbten Körper dar, dessen Aussehen sowohl als dessen bei 145° liegender Schmelzpunkt bewiesen, dass *p*-Nitroazoxybenzol vorlag. In der blauen Lösung war Dinitrohydrazobenzol als Natriumsalz vorhanden und konnte durch Ansäuern ausgefällt werden. Um endgültig über die Stellung der Nitrogruppe im sogenannten *o*-Ni-

troazobenzol zu entscheiden, wurden 14 g desselben mit Zinnchlorür (80 g) und Salzsäure (100 ccm, spec. Gewicht 1.19) behandelt, wobei Paraphenylendiamin vom Schmp. 140° mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten wurde, o-Phenylendiamin jedoch nicht aufzufinden war.

Nach diesen Resultaten kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in dem von Janowsky *o*-Nitroazobenzol genannten Product nur ein noch etwas mehr mit Dinitroazobenzol verunreinigtes Gemisch derselben Verbindungen wie im *p*-Nitroazobenzol zu erblicken ist.

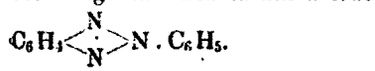
Nitrirung von Azoxybenzol.

Viel einfacher als die Nitrirung des Azobenzols verläuft diejenige des Azoxybenzols, bei der *o*- und *p*-Mononitroazoxybenzol entstehen, die sehr leicht von einander zu trennen sind [1]).

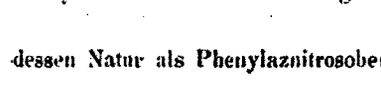
Ein specielles Interesse bot das von Zinin beobachtete Reductionsproduct des *o*-Nitroazoxybenzols, das genauer untersucht wurde.

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von Zinin: 5 g *o*-Nitroazoxybenzol wurden mit alkoholischem Schwefelammonium gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak beinahe verschwunden war, wobei sich viel Schwefel absetzte; die von diesem abfiltrirte Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt, wodurch eine gelbe Emulsion entstand, aus welcher sich nach zwölfstündigem Stehen Krystalle abgeschieden hatten. Dieselben, zunächst aus 40-proc. und dann aus 96-proc. Alkohol umkrystallisirt, bildeten schwach gelbliche Nädelchen vom Schmp. 88.5°, in Uebereinstimmung mit Zinin's Angaben.

Giebt man die Verbindung zu einer Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure, so beobachtet man, dass sie sich zunächst auflöst; nach wenigen Minuten erstarrt jedoch die ganze Lösung zu einem Krystallbrei. Mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und ausgeäthert, wird eine farblose Substanz erhalten, die aus Alkohol in sehr schönen, perlmutterglänzenden Blättern gewonnen wird, den Schmp. 109° zeigt und sich identisch erwiesen hat mit Phenylazimidobenzol,



Durch diesen leichten Uebergang des Zinin'schen Productes in Phenylazimidobenzol unter Abgabe eines Atomes Sauerstoff wird



dessen Natur als Phenylaznitrosobenzol, festgestellt.

[1]) Zinin, Ann. d. Chem. 38, 222.

B. Dinitroderivate.

p-Dinitroazobenzol, $O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NO_2$.

Diese Verbindung, die durch Nitrirung von Azobenzol in der Kälte in ziemlich guter Ausbeute gewonnen wird, kann durch längeres Kochen ihrer Eisessiglösung, unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Chromsäure, rein erhalten werden; das *p*-Dinitroazobenzol schmilzt bei 121—122° und krystallisirt in prachtvollen, rothen, flachen Nadeln. Durch Einwirkung von heisser, concentrirter Salpetersäure haben Klinger und Zuurdeeg aus *p*-Dinitroazobenzol ein Trinitroazoxybenzol vom Schmp. 136° erhalten; wir haben die letztere Verbindung zum Vergleich mit dem auf anderem Wege erhaltenen Trinitroazoxykörper nach dieser Methode ebenfalls dargestellt.

Wesentlich verschiedene Resultate ergiebt jedoch die Einwirkung concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, wie durch folgende Versuche gezeigt wird.

p-Dinitroazoxybenzol, $O_2N.C_6H_4.\overset{O}{N}{=}N.C_6H_4.NO_2$.

5 g *p*-Dinitroazobenzol werden in 40 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1.3) eingetragen; dem Gemisch setzt man soviel Salpetersäure (spec. Gew. = 1.51) zu, bis Alles gelöst ist. Nach etwa halbstündigem Stehen des Reactionsgemisches giesst man dasselbe in viel Wasser, wobei sich ein gelber Körper abscheidet. Wird derselbe nach dem Waschen und Trocknen aus Benzol umkrystallisirt, so steigt sein Schmelzpunkt, der zunächst zwischen 180° und 185° liegt, bis auf 192°, wo er constant bleibt. Die Verbindung bildet derbe, nadelförmige, schwefelgelbe Krystalle.

0.0842 g Sbst.: 15.6 ccm N (717 mm, 23°).

$C_{12}H_8N_4O_5$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.62.

Es liegt somit *p*-Dinitroazoxybenzol vor. Dies wurde auch durch Rückverwandlung in Dinitroazobenzol bewiesen. In Acetonlösung lässt sich die Reduction durch Zusatz von etwas Schwefelammonium sehr leicht durchführen; nach Eindampfen der Lösung nimmt man den Rückstand wieder in Aceton auf und oxydirt den Hydrazokörper durch Kochen seiner Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd; aus der Acetonlösung krystallisirt beim Eindampfen *p*-Dinitroazobenzol aus.

p-Dinitrohydrazobenzol, $O_2N.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.NO_2$.

Bei der Reduction des *p*-Dinitroazoxybenzols und des *p*-Dinitroazobenzols entsteht der entsprechende Hydrazokörper, der auf folgende Weise leicht isolirt werden kann. Eine siedende, alkoholische Lösung

von *p*-Dinitroazobenzol, der man, um die Löslichkeit des Dinitroazobenzols zu erhöhen, etwas Aceton zugeben kann, wird mit wässerigem Schwefelammonium versetzt, bis ihre Farbe olivengrün erscheint. Sie wird dann mit Wasser vermischt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; den gebildeten Niederschlag filtrirt man ab und lässt ihn trocknen. Das Filtrat giebt mit Natronlauge keine Blaufärbung mehr, dagegen mit Salzsäure eine Rothfärbung, ein Beweis dafür, dass etwas Amidoazokörper entstanden ist.

Es werden aus 11 g Dinitroazobenzol etwa 8 g Dihydroproduct erhalten. Ueber den Schmelzpunkt der Hydrazoverbindung liegen die widersprechendsten Angaben vor; Lermontow giebt 220°, Janowsky 218°, Willgerodt 248—250° an, sodass man sich fragen muss, durch was die Abweichungen veranlasst worden sind. Es scheint diesbezüglich die Berücksichtigung einer Thatsache wichtig, die bis jetzt unbeachtet geblieben ist; schon Janowsky erwähnt, dass seine Nitrolsäure, aus Aceton umkrystallisirt, das Lösungsmittel äusserst hartnäckig zurückhalte, nach dem Trocknen ihre Pellucidität verliere und wie verwittert aussehe. Dies hat seinen Grund in der Eigenschaft des Dinitrohydrazobenzols, mit Krystallaceton aufzutreten, welches in der That zum Theil ziemlich fest gebunden ist und in Folge dessen unter Umständen auf den Schmelzpunkt einen Einfluss ausüben könnte. Die Krystalle aus Aceton haben auch gar nicht die Farbe der reinen Verbindung; sie sind nur äusserst schwach gelblichgrün gefärbt, während das Dinitrohydrazobenzol selbst eine intensiv gelb gefärbte Substanz ist.

Mit Chloroform zunächst ausgekochtes und dann aus Aceton umkrystallisirtes *p*-Dinitrohydrazobenzol zeigte den Schmp. 228°, während nur aus siedendem Alkohol umkrystallisirtes viel tiefere Schmelzpunkte hatte.

Die beste Reinigungsart der Verbindung wurde gelegentlich von Versuchen zur Acetylirung derselben aufgefunden. Hiernach erwärmt man das Dinitrohydrazobenzol einige Zeit mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, trennt es nach dem Erkalten von der Lauge und krystallisirt es aus Aceton um.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen, reinsten Verbindung lag bei 234°, wobei die Substanz unter Aufschäumen verkohlte.

Das *p*-Dinitrohydrazobenzol löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe; aus concentrirten Lösungen kann man die schwarzblau gefärbten, festen Salze erhalten.

Trotz der aus der Salzbildung abzuleitenden Reactionsfähigkeit des Wasserstoffs der Hydrazogruppe sind Versuche zur Benzoylirung nach der Methode von Schotten-Baumann ohne positives Resultat geblieben.

0.25 g Hydrazokörper wurden in Natronlauge gelöst; zur Lösung wurde tropfenweise Benzoylchlorid unter stetigem Schütteln zugesetzt und nachdem die blaue Lösung entfernt war, das rothe Product, das sich zuerst als Oel abgeschieden hatte und nachher fest geworden war, mit Aether ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden dabei orangerothe Krystalle erhalten, die bei 220° schmolzen; die Eigenschaften sowohl als die Analyse der Substanz bewiesen, dass p-Dinitroazobenzol vorlag.

0.148 g Sbst.: 28.66 ccm N (22°, 719 mm.)

$C_{12}H_8N_4O_4$. Ber. N 20.5. Gef. N 20.68.

Es gelingt jedoch das Dinitrohydrazobenzol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat in ein Acetylderivat überzuführen, das aber nicht weiter untersucht wurde.

m-Dinitroazobenzol, 

Janowsky hat das rothe Oel, welches als Nebenproduct bei der Nitrirung von Azobenzol abfällt, als *m*-Dinitroazobenzol bezeichnet. Klinger und Zuurdeeg haben gezeigt, dass dieses Oel nicht als einheitliche Verbindung angesprochen werden darf. Um uns über die Eigenschaften des *m*-Dinitroazobenzols zu orientiren, wurde dessen Darstellung aus dem entsprechenden Azoxykörper versucht. Das *m*-Dinitroazoxybenzol wurde sowohl nach der Methode von Klinger, als auch nach derjenigen von Lobry de Bruyn (R. d. P. B. 12, 126) dargestellt. Das beim Klinger'schen Verfahren gebildete Product gab, aus benzolhaltigem Alkohol umkrystallisirt, kleine nadelförmige Krystalle vom Schmp. 138—140°; durch einmaliges Umkrystallisiren der Letzteren aus Salpetersäure (spec. Gewicht 1.36) erhöhte sich ihr Schmelzpunkt auf 143°.

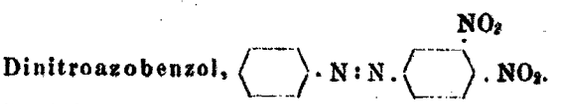
Das nach dem Verfahren von Lobry de Bruyn gewonnene Product wurde zunächst mit Chloroform ausgezogen und der Chloroformrückstand 1½ Stunden mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.36) nach Vorschrift gekocht; beim Erkalten krystallisirte das *m*-Dinitroazoxybenzol mit dem Schmp. 146.5° aus.

Zur Reduction wurde das *m*-Dinitroazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium übergossen und so lange aufgekocht, bis sich eine starke Schwefelabscheidung bemerkbar machte; sobald diese beendet war, filtrirte man ab und dampfte die Lösung ein. Der Rückstand wurde in kaltem Aceton aufgenommen; die vom Schwefel abfiltrirte Lösung eingedampft und das zurückbleibende Product in alkoholischer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd gekocht, um etwa gebildeten Hydrazokörper wieder zu oxydiren.

Die filtrirte, heisse, alkoholische Lösung setzte beim Erkalten chamoisfarbene Nädelchen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 153° schmolzen.

0.0818 g Sbst.: 6.2 ccm N (23°, 720 mm.)
0.0512 g Sbst.: 10 ccm N (22°, 716 mm.)
0.0502 g Sbst.: 0.0970 g CO_2.
0.0508 g Sbst.: 0.0996 g CO_2.

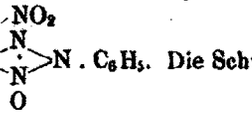
$C_{12}H_8N_4O_4$.. Ber. C 52.94, H 2.94, N 20.58,
Gef. » 52.69, 53.4, » —, » 20.74, 20.58.

o-p-Dinitroazobenzol, 

Diese Verbindung wird aus dem synthetisch aus Phenylhydrazin und Chlordinitrobenzol gewonnenen Hydrazokörper nach den Angaben von Willgerodt erhalten.

Hervorzuheben wäre zunächst die dunkelorangerothe Farbe des *o-p*-Dinitrohydrazobenzols, die von den rein gelben Färbungen der in beiden Phenylresten Nitrogruppen tragenden Hydrazoverbindungen sehr abweicht. Auch das 2.4.6-Trinitrohydrazobenzol zeichnet sich durch eine intensive rothbraune Farbe aus.

Wie in der Farbe, so zeigt das *o-p*-Dinitrohydrazobenzol auch in seinem Schmp. 117°, der tiefer liegt, als der des entsprechenden Azokörpers (119°), eine eigenthümliche Abweichung von den sonst zu beobachtenden Schmelzpunktsbeziehungen, da in der Regel die Hydrazokörper den höchsten, die Azoverbindungen einen mittleren und die entsprechenden Azoxykörper den tiefsten Schmelzpunkt haben.

Versetzt man die alkoholische Lösung des *o-p*-Dinitrohydrazobenzols mit einem Tropfen Alkali, so wird eine sehr rasch verschwindende Schwarzfärbung beobachtet, und nach wenigen Augenblicken erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei von Phenyl-nitro-aznitrosobenzol,  . Die Schwarzfärbung wird wahrscheinlich durch die intermediäre Bildung von salzartigen Verbindungen, die den beim *p*-Dinitrohydrazobenzol beständigen blauen Salzen entsprechen, bedingt.

Willgerodt hat aus dem 2.4-Dinitroazobenzol durch Nitriren, das 2.4.4'-Trinitroazobenzol vom Schmp. 172° gewonnen; durch Verwendung rauchender Salpetersäure sind wir zum entsprechenden Trinitroazoxykörper gelangt.

2 g *o-p*-Dinitroazobenzol werden allmählich in 16 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.3) eingetragen und dann mit soviel rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) versetzt, bis sie vollständig ge-

löst sind. Die tiefrothe Lösung lässt man so lange stehen (2 Tage), bis sich Krystalle abgesetzt haben, die man abfiltrirt und aus Benzol umkrystallisirt; sie haben den Schmp. 136° und sind 2.4.4'-Trinitroazoxybenzol.

C. Trinitroderivate.

Nitrirung von Azobenzol nach Klinger und Zuurdeeg[1]).

Azobenzol wird in Portionen zu 10 g in je 100 ccm rauchende Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) eingetragen. Die heftige Reaction lässt man ohne Kühlung vor sich gehen[2]); nachdem dieselbe sich gemässigt hat, wird auf dem Wasserbad erwärmt und nach Zusatz von je 50 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) auf das halbe Volumen eingedampft.

Das erkaltete Reactionsgemisch wird in Wasser gegossen, wobei sich eine rothgelbe Masse in klebrigen Klumpen abscheidet, die durch anhaltendes Waschen mit kaltem Wasser spröde werden und dann verrieben werden können. Das so gewonnene, rothorange gefärbte Pulver wird noch wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und hierauf mehrfach mit Aether am Rückflusskühler extrahirt. Aus dem Rückstand haben Klinger und Zuurdeeg[1]) durch Lösen in Benzol und Krystallisation *o*- und *m*-Trinitroazoxybenzol isolirt; wir haben denselben in etwas anderer Weise behandelt. Der Rückstand wurde mehrmals mit warmem Eisessig ausgezogen, zum Zweck, ein leichter lösliches, drittes Trinitroazoxybenzol zum grössten Theil zu entfernen; dem Ungelösten wurden die letzten Parthien dieses Körpers durch nachfolgende Behandlung mit etwas Aceton in der Kälte entzogen. Das beim Verdampfen des Acetons Zurückbleibende wurde den Eisessiglösungen zugegeben, aus welchen beim Concentriren rohes Paratrinitroazoxybenzol gewonnen wurde, das durch Umkrystallisiren, zunächst aus Eisessig und zum Schluss aus heisser Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4), in schönen schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 135 – 136° erhalten wurde.

0.2003 g Sbst.: 0.3176 g CO_2, 0.04492 H_2O.
0.0776 g Sbst.: 15.1 ccm N (20.5°, 722 mm).

$C_{12}H_7N_3O_7$. Ber. C 43.24, H 2.10, N 21.02.
Gef. » 43.24, » 2.44, » 21.03.

Der von Paratrinitroazoxybenzol befreite hellgelbe Rückstand enthält die beiden isomeren Azoxykörper. Die schwierige Trennung dieser beiden Substanzen kann in der Weise durchgeführt werden, dass man das Gemisch mit geringen Mengen Aceton wiederholt heiss

[1]) Ann. d. Chem. 255, 331.

[2]) Es ist nicht rathsam, grössere Mengen auf einmal zu nitriren, da die Reaction leicht zu stürmisch wird.

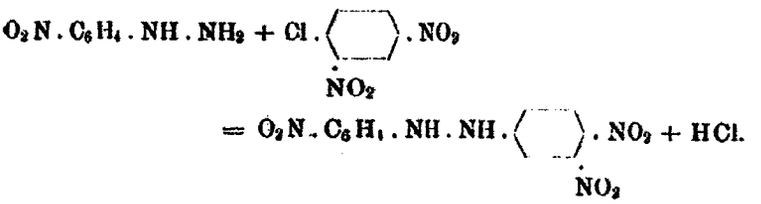
digerirt und die Lösungen jeweilen vom Rückstand abgiesst und sammelt. Dadurch erhält man eine an reinem Orthoazoxykörper angereicherte Lösung und einen an gelbem Metaazoxykörper reichen Rückstand. Bei beiden wird nun die angegebene Operation des Auskochens mit Aceton für sich wiederholt. Bei diesem Verfahren darf man immer nur ganz geringe Mengen Aceton anwenden; dieses löst aus dem mit *o*-Trinitroazoxybenzol angereicherten Theil vorwiegend dieses, denn die *o*-Verbindung ist in heissem Aceton leichter löslich und ausserdem hier in viel grösserer Menge vorhanden; da jedoch in kaltem Aceton das Verhältniss der Löslichkeit der beiden Isomeren gerade entgegengesetzt ist, so fällt beim Erkalten zuerst das reine Orthotrinitroazoxybenzol aus und kann so leicht völlig rein erhalten werden. Die systematische Durchführung dieser Trennungsmethode ergiebt zum Schluss einen blendend weissen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 192° liegt (Klinger und Zuurdeeg geben 187—188° an). Aus Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) krystallisirt dieser in perlmutterglänzenden Blättchen, deren Eigenschaften schon Klinger und Zuurdeeg beschrieben haben. — Das gelbe *m*-Trinitroazoxybenzol krystallisirt aus Aceton in schön ausgebildeten, glänzenden Krystallen, aus Salpetersäure in prächtigen, grossen, gänsekielartigen Formen. Schmp. 178°.

Die in den Mutterlaugen des Paratrinitroazoxybenzols vorhandenen Substanzen und ebenso die beim Auskochen mit Aether in Lösung gegangenen Bestandtheile wurden nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen.

2.4.4'-Trinitroverbindungen.

Die Hydrazoverbindung dieser Reihe ist synthetisch aus Paranitrophenylhydrazin und Metadinitrochlorbenzol erhalten worden.

2 Mol.-Gew. Paranitrophenylhydrazin [1]) werden mit 1 Mol.-Gew. *o-p*-Dinitrochlorbenzol verrieben und in einen langhalsigen Kolben gebracht; das mit Alkohol durchfeuchtete Gemisch wird im Paraffinbad circa eine Stunde auf 100—105° erwärmt. Die sich abspielende Reaction ist folgendermaassen zu formuliren:



Nach dem Erkalten wird das Condensationsproduct mit warmer Salzsäure wiederholt gewaschen, um das gebildete salzsaure Para-

[1]) Bamberger, diese Berichte 29, 1834.

nitrophenylhydrazin und unverbrauchte Base zu entfernen, der Rückstand wird mit Schwefelkohlenstoff mehrmals ausgekocht und überschüssiges Chlordinitrobenzol dadurch entfernt. Das zurückbleibende rohe Trinitrohydrazobenzol bildet eine dunkelbraune Masse; nur wenige Lösungsmittel eignen sich zur Reinigung und Krystallisation dieser Verbindung; am besten und raschesten kommt man mit Nitrobenzol zum Ziel; darin heiss gelöst und heiss filtrirt, scheidet sich der Hydrazokörper beim Erkalten in hellrothgelben, glänzenden Nädelchen ab, die mit Alkohol zu waschen sind. Sie schmelzen bei 212—213°.

In Eisessig und Aceton ist die Verbindung leicht, in heissem Alkohol mässig löslich, in Benzol und Chloroform fast unlöslich, in Ligroïn unlöslich.

In Kalilauge löst sich der Hydrazokörper mit intensiv blauer Farbe, die erst nach langem Stehen an der Luft, in Folge von Oxydation zum Azokörper, verschwindet.

0.1995 g Sbst.: 0.3277 CO_2, 0.0567 g H_2O.
0.0928 g Sbst.: 18.8 ccm N (15°, 726.5 mm).

$C_{12}H_9N_5O_6$ Ber. C 45.14, H 2.82, N 21.94.
Gef. » 45.71, » 3.22, » 22.03.

Versuche zur Abspaltung von Wasser aus der Hydrazogruppe und der orthoständigen Nitrogruppe hatten keinen Erfolg — nach dreistündigem Erhitzen mit Eisessig am Rückflusskühler gab die Substanz die Blaufärbung wie zuvor.

2.4.4'-Trinitroazobenzol. Wird der oben beschriebene Hydrazokörper in Aceton (oder Alkohol) gelöst und in die heisse Lösung gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, so tritt momentan Oxydation ein; die Flüssigkeit färbt sich braunroth und das schwarze Quecksilber fällt zu Boden. Es wird heiss abgesaugt und der nach dem Erkalten abgeschiedene Azokörper aus Eisessig umkrystallisirt; man erhält rothe Nadeln, die bei 172° schmelzen, in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich löslich sind, von Aceton leicht, von Aether schwieriger, garnicht von leicht flüchtigem Ligroïn aufgenommen werden.

Bei der Analyse zeigt der Körper eine empfindliche, explosive Zersetzlichkeit, sodass Verbrennungen im Schiffchen nicht vorgenommen werden können.

0.0837 g Sbst.: 17.3 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{12}H_7N_5O_6$. Ber. N 22.08. Gef. N 22.39.

2.4.4'-Trinitroazoxybenzol. Der eben beschriebene Azokörper wird in rauchender Salpetersäure gelöst und nach den Angaben von Klinger und Zuurdeeg[1]) zeitweise Chromsäure in die kochende

[1]) Ann. d. Chem. 255, 330.

Lösung eingetragen; die abgedampfte Salpetersäure wird jeweilen ergänzt. Nach zwei- bis drei-stündigem Erhitzen wird erkalten gelassen, das Reactionsproduct in Wasser gegossen, der ausgefallene Azoxykörper abgesaugt und aus Eisessig oder besser aus Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) umkrystallisirt; er wird so in gelben Nadeln vom Schmp. 135—136° erhalten.

Die Identität mit dem durch Nitriren aus Azobenzol erhaltenen Trinitrokörper vom gleichen Schmelzpunkt, bei dessen Besprechung auch die Analysenresultate angeführt sind, wird durch das Ausbleiben einer Schmelzpunktsdepression bei einem innigen Gemisch der beiden bekräftigt. Eine weitere Bestätigung bietet das beiden Substanzen zukommende gleichartige Verhalten bei der Reduction mit Schwefelammonium: trägt man in die kalte acetonige Lösung dieses Azoxykörpers wenige Tropfen einer gesättigten, wässrigen Lösung von Schwefelammonium ein, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv violett; dies ist eine auch für den Azokörper typische Reaction; häufig erstarrt hierbei die Masse dicklich; in allen Fällen giesst man in Wasser und saugt die violettbraunen Flocken ab; diese geben, wenn die Reduction nicht zu weit gegangen ist, mit Kalilauge keine Blaufärbung, wohl aber mit Schwefelammonium die typische Violettfärbung, die mit Kalilauge in reines Blau umschlägt. Aus Eisessig mit Thierkohle gereinigt, erhält man rothe Nadeln des Azokörpers vom Schmp. 172°. Dies erklärt sich so, dass der primär gebildete Hydrazokörper sich mit unverändertem Azoxykörper unter Bildung des Azokörpers umsetzt.

Wird mit ungenügenden Mengen Schwefelammonium reducirt, so erhält man leicht prächtig rothe Nadeln, die jedoch bei etwa 120° schmelzen. Ungeachtet ihres einheitlichen Aussehens sind diese Nadeln keine besondere Verbindung, sondern ein molekulares Gemisch von Azo- und Azoxy-Körper. Das geht daraus hervor, dass sie, aufs Neue in Aceton gelöst und mit Schwefelammonium reducirt, den Azokörper vom Schmp. 172° geben.

Dieses äquimolekulare Gemisch wurde auch künstlich durch Lösen entsprechender Mengen des Azo- und des Azoxy-Körpers in Eisessig hergestellt; es resultirten dabei granatrothe, diamantglänzende, grosse Prismen von durchaus einheitlichem Aussehen, die bei 117° schmolzen. Reducirt man mit mehr Schwefelammonium, als der Bildung des Azokörpers entspricht, so entsteht der Hydrazokörper, der sich durch die typische Blaufärbung mit Alkali leicht erkennen lässt. In diesem Fall oxydirt man die acetonige Lösung des Reductionsproductes mit Quecksilberoxyd und gelangt auch so zum Azokörper.

Genau dasselbe Verhalten zeigt auch der von Klinger und Zuurdeeg[1]) aus Diparadinitroazobenzol durch Nitriren gewonnene Azoxykörper vom Schmp. 136—137°.

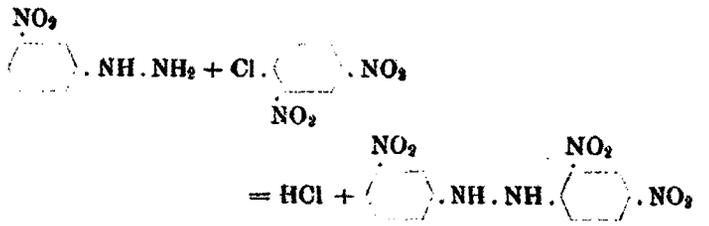
[1]) Ann. d. Chem. 255, 336.

Es lässt sich leicht beweisen, dass auch diese Substanz mit dem auf drei verschiedenen Wegen (synthetisch, aus Azobenzol und aus 2.4-Dinitroazobenzol) gewonnenen 2.4.4'-Trinitroazoxybenzol identisch ist. Sowohl die chemischen, als auch die physikalischen Eigenschaften der aus derselben gewonnenen Azo- und Hydrazo-Verbindung stimmen vollkommen überein. Gemische der auf verschiedenen Wegen dargestellten, in den Eigenschaften übereinstimmenden Verbindungen gaben keine Schmelzpunktsdepression.

Es ist somit sichergestellt, dass von den nach den Untersuchungen von Klinger und Zuurdeeg noch möglichen Nitrostellungen 4.3.4' und 2.4.4', die letztere der thatsächlichen Constitution dieses Trinitroazoxykörpers entspricht.

2.4.3'-Verbindungen.

2 Mol.-Gew. *m*-Nitrophenylhydrazin wurden mit 1 Mol.-Gew. Dinitrochlorbenzol verrieben und in einem langhalsigen Kolben nach Durchfeuchtung mit Alkohol im Paraffinbad eine Stunde auf 100—105° erwärmt.



Nach dem Erkalten wurde das Condensationsproduct mit warmer Salzsäure wiederholt gewaschen, um das salzsaure Nitrophenylhydrazin zu entfernen; dem Rückstand wurde das unveränderte Dinitrochlorbenzol durch Schwefelkohlenstoff entzogen.

Der gebildete Hydrazokörper, der mit Alkali keine Färbung zeigte, wurde in Alkohol gelöst und mit gelbem Quecksilberoxyd oxydirt; der nach dem Absaugen aus der heissen Lösung ausfallende Azokörper stellte rothe Nadeln vom Schmp. 172° dar und erwies sich identisch mit dem von Klinger und Zuurdeeg durch Reduction des bei 175° schmelzenden Trinitroazoxykörpers erhaltenen.

Aus dem Azokörper konnte nach den Angaben von Klinger und Zuurdeeg der Trinitroazoxykörper erhalten werden, der aus Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) umkrystallisirt, in schönen, gelben gänsekielartigen Krystallaggregaten erhalten wurde, die den Schmp. 178° zeigten. Aus Aceton wurden dicke, schön ausgebildete, bernsteingelbe Krystalle gewonnen.

2.4.2'-Verbindungen.

Hydrazokörper. 2 Mol.-Gew. des nach Bischler[1]) dargestellten *o*-Nitrophenylhydrazins wurden mit einem Mol.-Gew. Chlordinitrobenzol verrieben und das durchfeuchtete Gemisch im Paraffinbad eine Stunde auf 100–105° erwärmt. Das Condensationsproduct wurde in schon beschriebener Weise mit verdünnter Salzsäure und Schwefelkohlenstoff gewaschen.

Der erhaltene Hydrazokörper wurde aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und krystallisirte dann in hellgelben Nadeln vom Schmp. 220°; den Eigenschaften nach zu schliessen, musste die Verbindung mit der von Klinger und Zuurdeeg durch Reduction des bei 192° schmelzenden Azoxykörpers gewonnenen und als Trinitroazoverbindung angesprochenen Substanz identisch sein.

0.191 g Sbst.: 0.3177 g CO_2, 0.055 g H_2O.
0.0819 g Sbst.: 16.6 ccm N (20.5°, 722 mm).

$C_{12}H_5N_5O_6$. Ber. C 45.14, H 2.82, N 21.94.
Gef. » 45.36, » 3.20, » 21.9.

Wir haben die Verbindung von Klinger und Zuurdeeg aus dem Trinitroazoxybenzol dargestellt und dieselbe in der That mit unserem synthetisch gewonnenen Körper identisch befunden.

Dass jedoch in dieser Substanz, entgegen der Annahme von Klinger und Zuurdeeg, ein Hydrazokörper vorliegt, geht aus der Oxydation hervor, die sie mit gelbem Quecksilberoxyd erleidet. Trägt man in die heisse acetonige Lösung Quecksilberoxyd ein, so verändert sich dieses erst nach längerem Einwirken, die Flüssigkeit wird braunroth und aus dem Filtrat fallen röthliche Nadeln aus, die, aus Alkohol gereinigt, bei 173° schmelzen.

Sie sind der entsprechende Azokörper, in Alkohol und Aceton löslich, sehr leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, dagegen wenig in Aether und anscheinend garnicht in Petroläther.

Die Analyse ist schwierig wegen der leichten explosiven Zersetzlichkeit.

0.1601 g Sbst.: 0.2679 g CO_2, 0.0416 g H_2O.
0.0819 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{12}H_7N_5O_6$. Ber. C 45.42, H 2.21, N 22.08.
Gef. » 45.63, » 2.88, » 21.95.

Klinger und Zuurdeeg betonen die grosse Beständigkeit ihres vermeintlichen Azokörpers und erwähnen, dass er bei mehrstündigem Kochen mit Salpetersäure und Chromsäure unverändert bleibe. Es beruht

[1]) Diese Berichte 22, 2803.

diese Angabe auf einer Täuschung. Durch Einwirkung des betreffenden Reagenses entsteht allerdings eine Verbindung, die bei etwa 220° schmilzt, wie das Ausgangsproduct, also der Hydrazokörper, die aber von diesem verschieden ist. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den entsprechenden Azokörper. In der Farbe unterscheidet sich die neue Verbindung scharf von der ursprünglichen, rein goldgelben, durch ein schönes Orangeroth, dagegen bilden beide Substanzen zarte, feine Nadeln.

Die neue Verbindung ist sehr wahrscheinlich 2.4.2'.4'-Tetranitroazobenzol[1]); dies jedoch durch die Analyse zu beweisen, war uns bis jetzt nicht möglich, da regelmässig Explosion der auch nur schwach erhitzten Substanz eintrat.

Das 2.4.2'-Trinitroazobenzol kann auch direct durch Reduction des entsprechenden Azoxykörpers gewonnen werden.

In die acetonige Lösung des Azoxykörpers werden einige Tropfen wässriges Schwefelammonium eingetragen. Dabei entsteht anfangs eine schön violette Färbung, die aber gleich in Grün umschlägt; bald erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei, der in Wasser gegossen wird. Das abgesaugte Reductionsproduct wird aus Eisessig umkrystallisirt, wobei sich hinter einander der gelbe Hydrazokörper vom Schmp. 220° und der röthliche Azokörper vom Schmp. 172° ausscheiden.

Durch die synthetische Darstellung der Reductionsproducte des bei 191° schmelzenden Trinitroazokörpers ist die von Klinger und Zaurdeeg aus den durch Reduction gewonnenen Spaltungsproducten abgeleitete Constitution somit vollkommen bestätigt worden.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1899.

---

[1]) Willgerodt und Hermann haben beim Kochen von 2.4-Dinitroazobenzol mit überschüssiger rauchender Salpetersäure ein Tetranitroazobenzol vom Schmp. 222° erhalten, das sie als 2.4.2'.4'-Verbindung auffassen. Dasselbe ist wahrscheinlich identisch mit dem hier beschriebenen.

498. F. Anselm und F. Zuckmayer: Ueber einige Derivate der Naphtalsäure.

(Eingegangen am 23. November).

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns im Genfer Universitätslaboratorium (vergl. darüber Graebe, Gfeller, diese Berichte 25, 652), ein Verfahren zur Darstellung der 1.8-Naphtalindicarbonsäure ausgearbeitet, wonach man die bis dahin nur schwer zugängliche Säure in quantitativer Ausbeute bei der Oxydation von Acenaphten erhält[1]).

Graebe und Gfeller[2]) haben dieses Verfahren vereinfacht. Nach ihrer Methode haben wir die zu unseren Versuchen nöthige Menge Naphtalsäure dargestellt.

Substitutionsproducte der Naphtalsäure sind ausser der von Quincke[3]) erwähnten Nitrosäure unseres Wissens nicht bekannt. Wir haben daher zur Charakteristik der Naphtalsäure einige weitere Derivate derselben dargestellt und näher untersucht.

1. Naphtalmonosulfosäure.

Gewöhnliche conc. Schwefelsäure wirkt auf Naphtalsäure oder deren Anhydrid selbst bei höherer Temperatur nicht ein. Sulfuration tritt erst dann ein, wenn man rauchende Schwefelsäure von mindestens 25 pCt. abdestillirbarem Anhydrid anwendet. 5 Theile Naphtalsäureanhydrid werden in 30 Theilen rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydrid gelöst und auf 90—95° erwärmt. Nach circa 30 Minuten ist ein Tropfen des Reactionsgemisches in Wasser vollkommen löslich und die Reaction beendigt. Das Ganze giesst man alsdann auf das gleiche Gewicht zerstossenes Eis. Die Sulfosäure scheidet sich alsbald quantitativ aus und wird durch Absaugen von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen, farblosen Prismen.

Zur Reindarstellung wurde sie in das Baryumsalz verwandelt, dieses mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure durch wiederholtes

---

[1]) Dieses Verfahren, das seiner Zeit nicht veröffentlicht wurde, gleich wie die Reindarstellung des Anhydrids durch Krystallisation der Säure aus conc. heisser Salpetersäure, hat G. F. Jaubert, dem in Genf meine Arbeit zur Verfügung stand, in der Gazetta chemica G. 25 [1], 246 veröffentlicht, ohne zu erwähnen, dass das Verfahren von mir herrührt. Die Folge war, dass meine Angaben unter seinem Namen in Beilstein's Handbuch übergingen. Anselm.

[2]) Diese Berichte 25, 654. Ann. d. Chem. 276, 1—20.

[3]) Diese Berichte 21, 1460.

Krystallisiren gereinigt. Eine Schwefelbestimmung nach Carius zeigte, dass eine Monosulfosäure vorlag.

0.230 g (wasserfreie) Sbst.: 0.182 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_5(CO_2H)_2SO_3H$. Ber. S 10.81. Gef. S 10.8.

Die Säure ist vollkommen weiss, zieht aus der Luft begierig Wasser an und zerfliesst. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 198° und geht dabei in das Anhydrid über. Derselbe Uebergang findet statt beim Krystallisiren der Säure aus Alkohol und Eisessig, in welchen Lösungsmitteln sie ziemlich schwer löslich ist.

Die Salze sind alle farblos und mit Ausnahme des Bleisalzes alle in Wasser löslich. Das Baryum- und Calcium-Salz krystallisiren mit je 1 Molekül Krystallwasser in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Natrium- und Kalium-Salz krystallisiren mit je $1^1/_2$ Molekül Krystallwasser.

0.256 g der freien Säure (mit CuO u. Bleichromat verbrannt): 0.455 g CO_2, 0.072 g H_2O.

Ber. C 48.64, H 2.7.
Gef. C 48.98, H 3.12.

0.230 g Anhydrid (ebenso verbrannt) 0.440 g CO_2, 0.051 g H_2O.

Ber. C 51.79, H 2.13.
Gef. C 52.17, H 2.17.

11. Nitronaphtalsäureanhydrid.

Eine Nitronaphtalsäure wurde zuerst von Quincke[1]) beschrieben. Er erhielt dieselbe in geringer Menge bei der Oxydation von Acenaphten mit verdünnter Salpetersäure. Es wurde versucht, diesen Körper durch Nitriren von Naphtalsäure zu erhalten. 5 g Naphtalsäureanhydrid wurden in 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und die Lösung auf 5° abgekühlt. Sodann wurden 1.6 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 (genau molekulare Verhältnisse) mit 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat gemischt und mittels eines Tropftrichters der Lösung des Naphtalsäureanhydrids zugesetzt, und zwar so, dass die Temperatur nicht über 20° stieg. Nachdem alle Mischsäure eingetragen war, wurde unter Rühren ungefähr eine Stunde lang auf 30° erwärmt. Die Operation ist dann als beendet anzusehen. Das Reactionsgemisch wurde auf Eis gegossen, wobei sich ein gelblichweisser Brei ausschied, der abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Zur Reinigung wurde die Eisessiglösung mehrere Minuten mit reiner Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das Nitronaphtalsäureanhydrid in schönen, stark glänzenden Blättchen ab, die auch nach nochmaligem Umkrystallisiren ihre etwas bräunliche Färbung beibehalten. In Alkohol, Benzol und Wasser ist das

[1]) Diese Berichte **21**, 1460.

Nitronaphtalsäureanhydrid auch in der Hitze fast unlöslich. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei 249° gefunden, während Quincke für sein Nitronaphtalsäureanhydrid 220° als Schmelzpunkt angiebt. Das Nitrosäureanhydrid löst sich in conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe, die beim Erwärmen unverändert bleibt; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt es in mikroskopisch kleinen, gelblichen Nädelchen aus.

0.3370 g Sbst.: 18 ccm N (26°, 774 mm).

0.2086 g Sbst.: 0.4523 g CO_2, 0.0434 g H_2O.

Ber. C 59.25, H 2.05, N 5.75.
Gef. » 59.10, » 2.30, » 5.98.

Die Analysen zeigen, dass Mononitronaphtalsäureanhydrid vorliegt. Das Nitroproduct löst sich leicht in Ammoniak, und beim Erwärmen resp. Kochen scheidet sich das Imid desselben als schön krystallisirter Körper ab.

III. Dinitronaphtalsäureanhydrid.

Dieser Körper wurde so erhalten, dass man eine auf zwei Moleküle Salpetersäure berechnete Menge Salpetersäure auf ein Mol.-Gew. Naphtalsäureanhydrid bei etwas höherer Temperatur einwirken liess. Es wurden 5 g Naphtalsäureanhydrid in 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und 4 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 mit 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat gemischt. Der Naphtalsäureanhydridlösung wurde nun die Mischsäure mit der Vorsicht zugegeben, dass während des Einlaufens der Salpetersäure die Temperatur nicht über 40° stieg. Nachdem alle Säure eingetragen war, wurde auf 60° erwärmt und ungefähr eine Stunde diese Temperatur beibehalten. Hierauf wurde auf Eis gegossen, wobei sich eine gelbbraune Masse abschied. Dieselbe wurde auf der Saugpumpe von der Säure getrennt, mit Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet. Die getrocknete Substanz wurde aus Toluol umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Dinitronaphtalsäureanhydrid in gelblich-braunen Nadeln ab, die bei 130° getrocknet, bei einer Temperatur von 214° schmelzen. In Alkohol und Benzol ist das Dinitronaphtalsäureanhydrid wenig löslich, in Eisessig etwas mehr, in Wasser unlöslich; dagegen löst heisses Toluol grössere Mengen, die beim Erkalten sich fast vollständig abscheiden. Das Dinitronaphtalsäureanhydrid löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe auf; Wasser fällt weisse Flocken aus der Lösung, die sich unter dem Mikroskop als feine Nädelchen erkennen lassen.

Die Analysen bestätigten, dass wir es mit einem Dinitronaphtalsäureanhydrid zu thun haben.

0.2878 g Sbst.: 26.4 ccm N (20°, 740 mm).
0.2648 g Sbst.: 24.2 ccm N (17°, 740 mm).
0.2169 g Sbst.: 0.3959 g CO_2, 0.030 g H_2O.

Ber. C 50.00, H 1.38, N. 9.72.
Gef. » 49.79, » 1.52, » 10.43, 10.50.

IV. Amidonaphtalsäureanhydrid.

Die Reduction des Nitronaphtalsäureanhydrids gelingt am besten mit Eisenpulver und Salzsäure. Es wurden 20 g Nitronaphtalsäureanhydrid mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerieben und portionsweise in ein heisses Gemisch von 70 g Eisenpulver, 70 g Wasser und 5 g Salzsäure eingetragen. Die gebildete Amidonaphtalsäure wurde dem Reactionsgemisch durch Kochen mit verdünnter Natronlauge entzogen. Die erhaltene, dunkelbraune Lösung wurde kalt mit Salzsäure neutralisirt, wobei die Amidonaphtalsäure sich in braunen Flocken abschied. Zur Reinigung der rohen Säure wurde folgendermaassen verfahren: Sie wurde unter Kochen in verdünnter Salzsäure gelöst, von Verunreinigungen abfiltrirt und mit der berechneten Menge Natriumacetat gefällt. Die so erhaltene Amidonaphtalsäure stellt ein feines, gelbes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt.

Die Amidonaphtalsäure ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, es musste deshalb von einem Umkrystallisiren abgesehen werden. Die mehrmals in heisser, verdünnter Salzsäure gelöste und mit Natriumacetat gefällte Säure wurde nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei 120° getrocknet und zur Analyse verwandt. Die reine Amidosäure löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und blaugrüner Fluorescenz; Wasser scheidet sie aus der Lösung als gelbes Pulver ab.

Die Analyse zeigt, dass auch in diesem Fall nicht die freie Säure, sondern das Anhydrid vorliegt.

0.3071 g Sbst.: 17.85 ccm N (20°, 738 mm).

Ber. N 6.57. Gef. N 6.59.

Acetamidonaphtalsäureanhydrid.

Die Acetylirung des Amidonaphtalsäureanhydrids gelingt leicht beim Kochen von 2 g Amidosäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat. Beim Aufgiessen des Reactionsgemisches auf Eis scheidet sich das Acetylproduct in bräunlichen Flocken ab. Dieselben lassen sich aus Eisessig umkrystallisiren; man erhält nach Reinigung mit Thierkohle ein gelblich-weisses, aus feinen Nädelchen bestehendes Product. Das Acetamidonaphtalsäureanhydrid

löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Benzol, besser beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln.

Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.3847 g Sbst.: 18.9 ccm N (21°, 739 mm).

$$CH_3.CO.HN.C_{10}H_5\begin{matrix}CO\\ \diagup\ \diagdown\\ CO\end{matrix}O.$$ Ber. N 5.49. Gef. N 5.56.

V. Diamidonaphtalsäureanhydrid.

Die Reduction des Dinitrokörpers gelingt am besten unter Anwendung von Zinnchlorür als Reductionsmittel. Das Product krystallisirt als farbloses Zinndoppelsalz aus der Lösung aus; doch ist es uns nicht gelungen, die freie Diamidoverbindung darzustellen.

VI. Nitronaphtalsulfosäureanhydrid.

Um die Naphtalsulfosäure zu nitriren, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: 5 g Naphtalsulfosäure wurden in 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und vorsichtig ein Gemisch von 2 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 und 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat zugesetzt, sodass die Temperatur 40° nicht überstieg. Nach beendigtem Eintragen wurde unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt, eine Stunde stehen gelassen und sodann auf Eis gegossen. Die wässrige Lösung des Reactionsgemisches wurde unter Erhitzen mit Aetzkalk bis zur alkalischen Reaction versetzt, heiss auf der Saugpumpe abfiltrirt, der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, die gesammelten Filtrate auf ungefähr 10 ccm eingedampft und von dem abgeschiedenen Kalk heiss abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich aus der braunrothen Flüssigkeit schöne Krystalle ab, die mehrmals aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Sie stellen gelbe, derbe Krystalle dar, die, nach dem Trocknen bei 130°, analysirt wurden.

Die Analyse zeigte, dass man das Calciumsalz der Nitronaphtalsulfosäure erhalten hatte.

0.5045 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 746 mm).

0.4917 g Sbst.: 0.2455 g $CaSO_4$.

$$\left[Ca\begin{matrix}OOC\\ OOC\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}NO_2\\ SO_3\end{matrix}\right]_2 Ca.$$ Ber. N 3.51, Ca 15.07.
Gef. » 3.71, » 14.68.

VII. Amidonaphtalsulfosäure.

Das eben beschriebene Calciumsalz wird, wie bei der Nitronaphtalsäure angegeben, mit Eisen und wenig Säure reducirt. Dem Reactionsgemisch wird die Amidosäure durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entzogen. Salzsäure fällt aus dieser Lösung unter Eiskühlung

feine, farblose Nädelchen, die sich beim Erwärmen mit Wasser lösen. Aus der Lösung scheidet sich jedoch nicht der ursprüngliche Körper aus, sondern ein gelbrother Körper, der vielleicht das Anhydrid der farblosen zweibasischen Säure darstellt.

VIII. Oxynaphtalsulfosäureanhydrid und dessen Derivate.

Es ist bekannt, dass man eine anhydridfreie Naphtalsäure nur unter Einhaltung gewisser Bedingungen erhalten kann, denn die Reactionswärme, die bei der Ausfällung der Säure aus ihren Salzlösungen auftritt, genügt, einen Theil derselben in ihr Anhydrid zu verwandeln. Durch den Eintritt der Oxygruppe wird diese Fähigkeit, in das Anhydrid überzugehen, noch wesentlich erhöht, und ist es überhaupt unmöglich, die Säure selbst darzustellen.

Das Oxynaphtalsulfosäureanhydrid wurde durch Verschmelzen der Naphtalsulfosäure mit freien Alkalien dargestellt.

10 g naphtalsulfosaures Natrium wurden in eine Schmelze von 50 g Kalihydrat und 1.5 g Wasser bei 180° eingetragen. Alsdann wurde die Temperatur etwa eine Viertelstunde auf 220° gehalten. Die erkaltete grünliche Schmelze wurde in Wasser gelöst und in der Kälte mit Säure fast neutralisirt, von wenig humusartiger Verunreinigung abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Aus der sauren Lösung scheidet sich nach einiger Zeit die Oxynaphtalsäure als Anhydrid in gelben Nadeln vom Schmp. 287° aus; die Abscheidung kann sofort durch Erwärmen hervorgerufen werden. Das Anhydrid wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in schön gelben, zu Büschelchen vereinigten Nadeln aus. Aus Eisessig krystallisirt es in schönen, hellgelben, seideglänzenden Nadeln, die jedoch beim Trocknen unter Gewichtsverlust ihren lebhaften Glanz verlieren. In Wasser und Benzol ist es fast unlöslich.

Wie erwähnt, scheidet sich aus der farblosen, sauren Lösung das Anhydrid erst nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen aus, woraus hervorgeht, dass die Lösung die freie, in Wasser leicht lösliche Säure enthält. Bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen, bildet sich das in Wasser unlösliche Anhydrid, welches sich alsdann in gelben Krystallen abscheidet.

Zur Darstellung der freien Dicarbonsäure wurde wie folgt verfahren: 1 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurde in der nöthigen Menge Alkali und 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung alsdann unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aether nimmt aus dieser Lösung die Oxydicarbonsäure leicht auf; beim Verdunsten scheidet sich aber nicht, wie gehofft, die freie Dicarbonsäure ab, sondern sie geht merkwürdigerweise hierbei in ihr Anhydrid über.

0.3922 g Substanz verloren beim Trocknen auf 130° bis zum constanten Gewicht 0.0344 g Essigsäure = 8.77 pCt. Der Gewichtsverlust entspricht einem Drittel-Molekül Krystall-Eisessig, wofür 8.54 pCt. verlangt werden. Concentrirte Schwefelsäure löst Oxynaphtalsäureanhydrid mit gelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht verändert; Wasser fällt das Anhydrid unverändert in feinen gelben Nädelchen aus.

0.1816 g Sbst.: 0.4491 g CO_2, 0.0586 g H_2O.
0.1984 g Sbst.: 0.4875 g CO_2, 0.0582 g H_2O.
0.2034 g Sbst.: 0.5018 g CO_2, 0.0526 g H_2O.

Ber. C 67.29, H 2.80.
Gef. » 67.45, 66.98, 67.25. » 3.57, 3.22, 2.85.

Das Oxynaphtalsäureanhydrid löst sich in Alkalien unter Bildung von farblosen Salzen auf; doch bemerkt man, dass beim Zugeben von Oxysäure zu Alkali zuerst ein gelbgefärbtes Salz entsteht, welches sofort in die farblose Verbindung übergeht. Die Gelbfärbung tritt deutlich hervor, wenn man statt fixen Alkalis Soda verwendet. Die Oxynaphtalsäure löst sich hierin mit intensiv gelber Farbe, die bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen, farblos wird.

Jedenfalls ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, dass zuerst das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Alkali ersetzt wird, wodurch ein gefärbtes Salz entsteht, und dann erst unter Sprengung des Anhydridringes sich das Salz der zweibasischen Säure bildet, welches farblos ist. Leider gelang es nicht, das oben erwähnte gefärbte Salz zu fassen; denn auch beim Arbeiten mit Mengen, die genau einem Molekül Kalihydrat auf ein Molekül Oxysäure entsprachen, wurde das ungefärbte basische Salz erhalten. Man muss annehmen, dass nach Sprengung des Anhydridringes das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe nicht mehr fähig ist, durch Metalle ersetzt zu werden. Wurde anstatt Kalihydrat Natriumalkoholat angewandt, so erhielt man eine gelbe Lösung des Salzes, aus der es nicht gelang, dasselbe abzuscheiden. Das neutrale Kaliumsalz, sowie das Natriumsalz der Oxynaphtalsäure bildet fast farblose Nadeln, zu deren Darstellung man am besten wie folgt verfährt. Man schlämmt Oxynaphtalsäureanhydrid mit wenig Alkohol an und giebt bis zur alkalischen Reaction unter Kochen alkoholische Kalilauge zu. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kaliumsalz der Oxynaphtalsäure in schönen, fast weissen Nadeln ab.

0.4077 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2814 g K_2SO_4.

$C_{12}H_8O_5K_2$. Ber. K 33.81.
$C_{12}H_6O_5K_2$. » » 25.32.
Gef. » 25.44.

Zur Aufklärung der Stellung der Hydroxylgruppe gegenüber dem Carbonylrest kann dienen, dass das Oxynaphtalsäureanhydrid sich mit den Diazoverbindungen zu Farbstoffen kuppeln lässt, woraus der

Schluss zu ziehen ist, dass die Hydroxylgruppe nicht in Orthostellung zur Carboxylgruppe steht, vielmehr der Vermuthung Raum giebt, dass sie die Parastellung eingenommen hat.

Als Analogon des Phtalsäureanhydrids bildet das Oxynaphtalsäureanhydrid kirschroth gefärbte Naphtaleïne resp. Rhodamine, die vorläufig nicht weiter untersucht wurden.

Zu dem oben beschriebenen Oxynaphtalsäureanhydrid gelangt man auch aus der bereits erwähnten Amidonaphtalsulfosäure durch Verkochen ihrer Diazoverbindung, was den Beweis liefert, dass in dem Nitro- resp. Amido-Naphtalsäureanhydrid die Nitro- und Amido-Gruppe dieselbe Stellung einnehmen wie die Sulfo- resp. Hydroxyl-Gruppe in den betreffenden Naphtalsäurederivaten, welche wahrscheinlich die Parastellung ist.

Acetoxynaphtalsäureanhydrid, $CH_3CO.O.C_{10}H_5<^{CO}_{CO}>O$.

4 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene farblose Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich das Acetylproduct abschied; dasselbe wurde aus Eisessig und dann aus Essigester umkrystallisirt. Es stellt einen weissen, in Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 216° dar. In Wasser ist das Acetylproduct unlöslich, in heissem Alkohol wenig, in Benzol besser löslich; aus Alkohol und Benzol scheidet es sich in Form feiner Nädelchen ab.

0.1846 g Sbst.: 0.4467 g CO_2, 0.0576 g H_2O.

Ber. C 65.62, H 3.12. Gef. C 65.98, H 3.46.

Oxynaphtalimid, $HO.C_{10}H_5<^{CO}_{CO}>NH$.

Beim Kochen des Oxynaphtalsäureanhydrids mit Ammoniak scheidet sich das Imid als gelber Körper aus. Um eine vollständige Umwandlung zu erreichen, wurde folgender Weg eingeschlagen: 5 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak in ein Einschlussrohr gegeben und drei bis vier Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und die entstandene gelbe Krystallmasse von der bräunlichen Flüssigkeit getrennt. Die gelbe Substanz wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. In Wasser, Alkohol und auch Benzol ist das Imid auch in der Hitze fast ganz unlöslich.

0.3935 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 24.1 ccm N (12°, 739 mm).

0.3232 g Sbst.: 19.8 ccm N (17°, 741 mm).

Ber. N 6.57. Gef. N 7.12, 7.5.

Es stellt einen gelbgrünen, in feinen Nädelchen krystallisirenden Körper dar, der keinen Schmelzpunkt zeigt. Beim Vermischen mit

verdünnter Kalilauge bildet es ein weisses, ziemlich schwer lösliches Kaliumsalz. Es wurde noch versucht, die Hydroxylgruppe des Oxynaphtalimids durch die Amidogruppe zu ersetzen; aber es zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 180° und mehrstündiger Einwirkungszeit das Ammoniak nicht weiter reagirte.

Acetoxynaphtalimid.

Das Oxynaphtalimid lässt sich leicht mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat acetyliren. Ist ein grosser Ueberschuss von Essigsäureanhydrid angewandt, so entsteht nach halbstündigem Kochen eine klare Lösung, aus der das Acetylproduct durch Zusatz von Eis abgeschieden wird. Es krystallisirt aus Eisessig in weissen Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Benzol unlöslich sind. Der Schmelzpunkt des Acetoxynaphtalimids liegt bei 278°.

0.2881 g Sbst.: 14.85 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{19}O_3NH_5.CO.CH_3$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.87.

$C_{19}O_3NH_5.(CO.CH_3)_2$. » » 4.71.

Die Analyse zeigt, dass ein Monoacetylproduct vorliegt, das der Formel $C_{19}O_3NH_6.CO.CH_3$ entspricht.

Methyloxynaphtalimid.

6 g Kaliumsalz des Oxynaphtalimids wurden mit einer überschüssigen Menge Jodmethyl und 10 ccm Methylalkohol während sechs Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigte sich die Röhre mit schönen, spiessigen Krystallen angefüllt, die von der Flüssigkeit getrennt wurden. Die Krystallmasse wurde zur Entfernung etwaigen Jods mit stark verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch nicht mehr die schönen Krystalle erhalten werden konnten, sondern sich der Methyläther in unansehnlichen, gelblich-weissen Massen abschied, die unter dem Mikroskop Krystallform zeigen.

0.3467 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 18 ccm N (24°, 744 mm).

$HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_3$. Ber. N 6.16.

$CH_3O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_3$. Ber. N 5.87. Gef. N 5.87.

Die Analyse lässt auf ein dimethylirtes Product schliessen.

Oxynaphtalanilid.

5 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 25 g Anilin im Bombenrohr vier Stunden lang auf 185° erhitzt. Als man die Röhre dem Schiessofen entnahm, war in ihr das Reactionsgemisch zu einer dicken Krystallmasse erstarrt, die mit Alkohol aus dem Rohre gespült wurde. Nach wiederholtem Waschen wurden die Krystalle aus Alkohol um-

krystallisirt. Das Oxynaphtalanilid stellt gelblich-weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Die Löslichkeit des Anilids in kaltem Eisessig ist sehr gering, bedeutend grösser ist sie in heissem; in Wasser und Benzol ist dieselbe verschwindend klein.

0.3340 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 732 mm).

$HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_5$. Ber. N 4.85. Gef. N 5.18.

Acetoxynaphtalanilid, $CH_3CO.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_5$.

Wie zu erwarten war, liess sich das Oxynaphtalanilid mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig auf 1 g Anilid acetyliren. Der weisse, flockige Niederschlag, der sich beim Abscheiden mit Eiswasser bildete, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Acetoxynaphtalanilid stellt weisse, lange, verfilzte Nadeln dar, die bei 212° schmelzen.

Das Acetylproduct ist leicht löslich in Benzol, heissem Alkohol und Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser.

0.3177 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 733 mm).

Ber. N 4.22. Gef. N 4.73.

Oxynaphtaloxim, $HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\C(:N.OH)\end{matrix}>O$.

Dass Hydroxylamin auf Oxynaphtalsäureanhydrid einwirkt, erkennt man leicht daran, dass die Oxysäure beim Kochen mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in ein dunkler gefärbtes Product übergeht.

2 g salzsaures Hydroxylamin wurden ungefähr in 200 ccm Alkohol gelöst, 4 g Oxynaphtalsäureanhydrid eingetragen und 1 g entwässertes Natriumacetat zugesetzt. Das Gemisch wurde zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich das gebildete Oxim schon fast ganz rein ausschied. Zur völligen Reinigung wurde es aus Alkohol umkrystallisirt; es stellt citronengelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die keinen Schmelzpunkt zeigen.

0.3934 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 743 mm).

0.4060 g Sbst.: 23.2 ccm N (21°, 732 mm).

Ber. N 6.11. Gef. N 5.87, 6.44.

In Wasser und Benzol ist das Oxynaphtaloxim selbst in der Hitze fast nicht löslich; in Eisessig schwer, in Alkohol etwas leichter; bei dem Erkalten scheidet es sich fast vollständig aus beiden Lösungsmitteln ab. Es löst sich in Natronlauge und Soda mit rother Farbe; Säuren fällen es daraus unverändert.

Dass durch den alleinigen Eintritt der :N.OH-Gruppe die Salze dieses Körpers so intensiv gefärbt sind, ist kaum anzunehmen, viel-

mehr ist die starke Färbung auf den als chromophore Gruppe auftretenden Anhydridring zurückzuführen, der selbst durch anhaltendes Kochen mit Alkali nicht gesprengt werden kann. Das Natrium- und Kalium-Salz sind zinnoberrothe Körper, die man am besten dadurch darstellt, dass man das Oxim in Alkohol löst und der Lösung bis zur alkalischen Reaction unter Kochen alkoholische Kali- resp. Natron-Lauge zufügt. Das schön rothgefärbte Kaliumsalz fällt sofort krystallinisch aus, während sich das Natriumsalz in Form einer rothen Gallerte abscheidet.

Kaliumsalz, $HO.C_{10}H_5<\overset{CO}{C(:N.OK)}>O$ (bei 180° getrocknet).

0.1982 g Sbst.: 0.1097 g K_2SO_4.

Ber. K 25.57. Gef. K 24.81.

Das Kaliumsalz ist stark hygroskopisch und ausserordentlich leicht in Wasser löslich.

Acetoxynaphtaloxim.

Zur Acetylirung des Oxims wurde 1 g Oxynaphtaloxim mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und ebensoviel Eisessig eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Man erhielt eine farblose Lösung, die auf Eis gegossen, eine flockige, weisse Masse abschied. Aus Alkohol krystallisirt, stellt das Acetoxynaphtaloxim lange, farblose Nadeln dar, die bei 194° schmelzen und in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind.

0.3032 g Sbst.: 13.5 ccm N (19°, 736 mm).

Bei der Acetylirung konnten entweder eine oder zwei Acetylgruppen eingetreten sein, was folgenden Formeln entsprechen würde.

I. $CH_3CO.O.C_{10}H_5<\overset{CO}{C(:N.OH)}>O.$

II. $CH_3CO.O.C_{10}H_5<\overset{CO}{C(:N.O.COCH_3)}>O.$

Ber. N (für I) 5.16, (für II) 4.47. Gef. N 5.05.

Der Unterschied des Stickstoffgehaltes der beiden möglichen Körper liegt innerhalb der Fehlergrenze der angewandten Methode zur Stickstoffbestimmung; eine solche Analyse kann daher keine Aufklärung verschaffen. Zur Klarlegung wurde eine Acetylbestimmung vorgenommen, indem man die Substanz mit Kalilauge verseifte, sodann mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure versetzte und die freie Essigsäure mit Wasserdampf übertrieb. Die auf diese Art aus 1.4473 g Substanz erhaltene Essigsäure verbrauchte 94.6 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, was 0.5676 g oder 39.23 pCt. Essigsäure entspricht.

Ber. (für I) Essigsäure 22.14, (für II) Essigsäure 38.33.

Aus der Analyse geht deutlich hervor, dass ein Diacetyloxynaphtaloxim vorliegt.

Methyloxynaphtaloxim,

$$CH_3O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\C(:N.OCH_3)\end{matrix}>O.$$

Dasselbe erhält man, indem man 3 g Kaliumsalz des Oxynaphtaloxims mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und etwas Methylalkohol während vier bis fünf Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre zeigten sich die Wände derselben mit schönen Krystallen bedeckt. Diese wurden der Röhre entnommen, mit Alkohol zur Entfernung des Jods mehrmals gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Methyloxynaphtaloxim stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei 191° schmelzen.

Benzol löst das methylirte Oxim in der Kälte fast nicht, etwas mehr in der Hitze; ebenso verhält es sich gegen Eisessig; in Wasser ist es unlöslich.

0.2358 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 737 mm). Ber. N 5.44. Gef. N 5.65.

Oxynaphtalphenylhydrazon,

$$HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\C(:N.NH.C_6H_5)\end{matrix}>O.$$

1 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurde mit 5 g Eisessig und 1 g Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang am Luftkühler gekocht. Schon während des Kochens schieden sich gelbe Krystalle ab; beim Erkalten erstarrte das Reactionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Oxynaphtalhydrazon bildet lange, dunkelgelbe Nadeln, die bei 265° schmelzen. Benzol sowohl wie Wasser lösen das Hydrazon fast nicht; Eisessig löst es in der Hitze und scheidet beim Erkalten fast alles Hydrazon in Form von Nädelchen ab.

0.2536 g Sbst.: 20.8 ccm N (11°, 744 mm). Ber. N 9.21. Gef. N 9.67.

Methyläther des Oxynaphtalsäureanhydrids.

10 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 20 g Jodmethyl, 70 ccm 5-proc. Natriummethylat und ebensoviel absolutem Methylalkohol während sechs Stunden in einer Champagnerflasche im Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt die Flasche, neben einer bräunlichen Flüssigkeit, eine Menge kleiner Kryställchen, die sich als Jodnatrium erwiesen. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und in Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich nichts ab; erst nachdem das überschüssige Alkali durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure neutralisirt war, fiel ein gelblich-weisser Körper in reichlicher Menge aus. Derselbe löst sich schwer in Alkohol, etwas besser in Essigester,

in beiden Lösungsmitteln ist er in der Kälte unlöslich; in heissem Benzol und Eisessig ist er leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Er wurde mehrmals aus Essigester umkrystallisirt und stellte so feine, lange, seidenglänzende, gelblich-weisse Nadeln dar, die einen Schmelzpunkt von 244° zeigten.

0.0944 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2369 g CO_2, 0.0311 g H_2O.
0.1931 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4824 g CO_2, 0.0638 g H_2O.

Ber. C 68.42, H 3.50.
Gef. » 68.44, 68.15, » 3.60, 3.57.

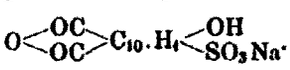
Oxynaphtalsulfosäure.

Dieses Derivat der Oxynaphtalsäure wurde dargestellt, um die derselben entsprechende Dioxynaphtalsäure näher kennen zu lernen. Die Sulfuration gelingt leicht mit rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt bei 115—120°.

10 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden in der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure von obigem Procentgehalt gelöst und kurze Zeit auf circa 115° erwärmt. Nach 10 Minuten ist Alles in die Sulfosäure übergeführt. Das Reactionsgemisch wird mit Eis so verdünnt, dass eine 50-proc. Schwefelsäure resultirt, aus der die Sulfosäure sich als krystallisirte, gelblich-weisse Masse abscheidet.

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure durch Baryumcarbonat in das Baryumsalz übergeführt, welches sich aus den eingedampften Lösungen in harten Krusten abscheidet. Wir bemühten uns vergeblich, dasselbe zu krystallisiren, schliesslich wurde es aus der wässrigen Lösung mit Alkohol abgeschieden; da die Analysen keine stimmenden Zahlen lieferten, versuchten wir das Natriumsalz rein darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Oxynaphtalsulfosäure in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter Kochsalzlösung gefällt; das sich ausscheidende Salz wurde mehrere Male aus wenig Wasser umkrystallisirt und so in zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln erhalten. Die bei 120° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, die zeigten, dass das saure Natriumsalz vorlag.

0.3395 g Sbst.: 0.0755 g Na_2SO_4.
0.2550 g Sbst.: 0.1947 g $BaSO_4$.



Ber. Na 7.28, S 10.12.
Gef. » 7.24, » 10.40.

Zur Darstellung der freien Sulfosäure wurde der Weg über das Bleisalz genommen; aus der concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirt sie auf Zusatz von Alkohol in schwach gelb gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Die Sulfogruppe kann leicht wieder unter Druck bei 130° mittels 20-proc. Schwefelsäure abgespalten werden; man erhält dabei Oxynaphtalsäureanhydrid von Schmp. 287°.

Verschmelzen der Oxynaphtalsulfosäure mit Kalihydrat.

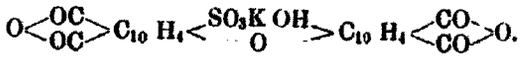
Der Versuch wurde genau so ausgeführt, wie bei der Darstellung von Oxynaphtalsäureanhydrid angegeben; es traten beim Ausfällen mit Säure auch ganz ähnliche Erscheinungen auf, es entweichen Ströme von schwefliger Säure und aus der farblosen Lösung scheiden sich mit der Zeit oder sofort beim Erwärmen gelbe Krystalle aus, die jedoch in Alkohol vollkommen unlöslich sind. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass der ausgeschiedene Körper noch Schwefel und Kalium enthielt. Da er aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte, wurde die alkalische Lösung fractionirt gefällt und die mittlere Fraction analysirt. Es resultirten Zahlen, die darauf schliessen lassen, dass sich ein Sulfon folgender Constitution gebildet hätte.



0.131 g Sbst.: 0.0205 g K_2SO_4.
0.336 g Sbst.: (nach Carius) 0.1454 g $BaSO_4$.
0.1702 g Sbst.: 0.3332 g CO_2 0.0410 g H_2O.

Ber. C 52.74, H 2.01, K 7.12, S 5.86.
Gef. C 53.34, H 2.67, K 7.01, S 5.92.

Die Analysen stimmen auch auf einen Körper, der dadurch entstanden wäre, dass ein Molekül Oxynaphtalsulfosäure sich mit einem Molekül Dioxynaphtalsulfosäure unter Wasseraustritt zu folgendem Körper vereinigt hätte:



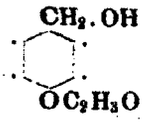
Auf jeden Fall bedarf es zur Aufklärung des Verlaufes dieser Reaction noch eines eingehenden Studiums.

Basel. Organisches Laboratorium. Prof. Nietzki.

484. K. Auwers, F. A. Traun und R. Welde: Zur Kenntniss der Tribromderivate des Pseudocumenols und Mesitols.

(Eingegangen am 15. November.)

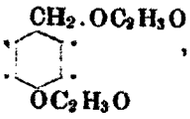
Den Ausgangspunkt für die im Folgenden mitgetheilten Versuche bildete die Frage nach der Constitution der Acetylverbindungen, welche aus den alkaliunlöslichen Phenolbromiden durch die Einwirkung von Natriumacetat entstehen. Diese Frage ist bereits früher [1]) ausführlich erörtert worden. Da ein Theil dieser Verbindungen wie die Phenolbromide in Alkalien unlöslich ist, und diese Körper auch in ihrem gesammten chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den Bromiden zeigen, so war von Auwers die Ansicht ausgesprochen worden, dass beide Reihen von Verbindungen analoge Constitution besitzen. Dagegen war von Zincke für die Acetate das allgemeine Schema



vorgeschlagen worden, das weder mit den Bildungsweisen, noch mit den Umsetzungen dieser Körper vereinbar erschien.

Um diese Formel definitiv zu widerlegen, war es nöthig, Verbindungen, die in Wirklichkeit eine derartige Constitution besitzen, darzustellen und ihre Verschiedenheit von den fraglichen Acetylverbindungen nachzuweisen. Wie bereits a. a. O. mitgetheilt worden ist, gelang in der Reihe des Pseudocumenols die Darstellung eines solchen isomeren Acetats, jedoch waren die Ausbeuten so schlecht, dass die Verbindung nicht genügend untersucht werden konnte, und die Beweiskraft des Versuches dadurch abgeschwächt wurde.

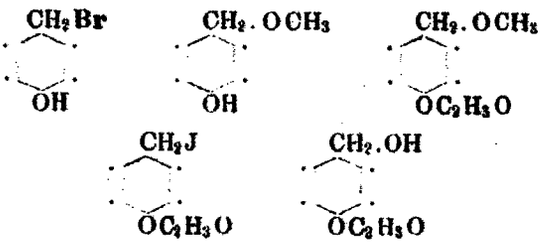
Neue Versuche, nach der damals angewandten Methode, d. h. durch partielle Verseifung von Diacetaten des Typus



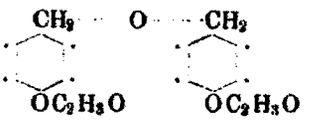
jene Monoacetylverbindungen in grösseren Mengen darzustellen, hatten keinen besseren Erfolg; dagegen liessen sich in einer Reihe von Fällen

[1]) Ann. d. Chem. 301, 241. ff.

die gewünschten Substanzen auf dem durch folgende Formeln bezeichneten Wege:



ohne Schwierigkeit und mit guter Ausbeute gewinnen. Die Umwandlung der Jodide in die Alkohole vollzieht sich glatt, wenn man sie in wässrig-acetonischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, während in benzolischer, also wasserfreier, Lösung Verbindungen von der Formel

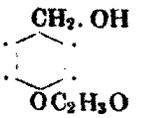


entstehen.

Die als Endproducte erhaltenen Monoacetylverbindungen von Para-Phenolalkoholen sind, wie erwartet wurde, in allen Fällen verschieden von den isomeren Monoacetaten aus den betreffenden Phenolbromiden und Natriumacetat. Beispielsweise liegen die Schmelzpunkte der beiden Pseudocumenolderivate bei 122° und 114°, die der Mesitolverbindungen bei 128° und 165—166°.

Sehr charakteristisch ist die Verschiedenheit der beiden Reihen isomerer Körper in ihrem chemischen Verhalten. Beispielsweise werden die direct aus den Bromiden gewonnenen alkaliunlöslichen Acetate schon in der Kälte durch Alkohole oder wässriges Aceton unter Abspaltung von Essigsäure in alkalilösliche Verbindungen übergeführt, während die isomeren Acetylverbindungen unter den gleichen Bedingungen, und ebenso auch in der Hitze, von diesen Agentien nicht angegriffen, sondern erst durch stärkere Mittel, wie alkoholisches Alkali, verseift werden.

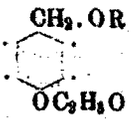
Die Constitution dieser neuen Acetylverbindungen ergiebt sich unmittelbar aus ihrer Bildungsweise; das Schema



kann somit für die aus Phenolbromiden und Natriumacetat entstehenden isomeren Verbindungen nicht mehr in Betracht gezogen

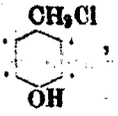
werden, sondern die Unlöslichkeit dieser Substanzen in Alkalien muss auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden wie die der analog constituirten Bromide. Inzwischen ist auch Zincke in seiner letzten Veröffentlichung [1]) über diesen Gegenstand dieser Auffassung beigetreten, und die Frage ist damit erledigt, bis auf die specielle Wahl zwischen den drei verschiedenen Formulirungsmöglichkeiten, die gleichmässig für Bromide, Acetate und analoge Körper offen bleibt.

Im Laufe der eben besprochenen Versuche war es mehrfach nöthig, Aether von der Form



in die entsprechenden Jodide umzuwandeln. Dies führte dazu, auch die Einwirkung von Brom- und Chlor-Wasserstoff auf solche Aether zu untersuchen. Es stellte sich dabei heraus, dass Jod- und Brom-Wasserstoff diese Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur in die entsprechenden Jodide und Bromide überführen, wenn man die gasförmigen Säuren in eine concentrirte essigsaure Lösung der Aether einleitet. Am Phenolsauerstoff haftende Säurereste werden unter diesen Bedingungen nicht abgespalten. Die Reactionen verlaufen sehr rasch und glatt, und die Ausbeuten sind daher in den meisten Fällen recht gut.

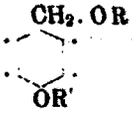
Im Gegensatz dazu vermag Chlorwasserstoff jene Aether nicht zu spalten, selbst wenn deren essigsaure Lösung während des Einleitens des Gases zum Sieden erhitzt wird. Eine Reaction tritt erst ein, wenn man der Lösung etwas Chlorzink zusetzt, doch wird dann nicht nur die Methoxyl- oder Aethoxyl-Gruppe durch Chlor ersetzt, sondern gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten; die Reactionsproducte stellen also die den Phenolbromiden analogen Chloride,



dar.

Ebenso verläuft die Reaction, wenn man jene acetylirten Aether mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, ohne Chlorzinkzusatz im Rohr auf höhere Temperatur, etwa auf 150°, erhitzt.

Analog wie die acetylirten Aether verhalten sich die alkylirten Aether von der Form



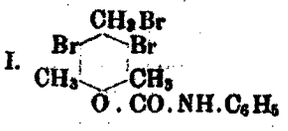
[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 59, 228.

gegen Halogenwasserstoffsäuren, während bekanntlich die Aether der zugehörigen freien Phenole, wie frühere Versuche gezeigt haben, unter den gleichen Bedingungen in die alkaliunlöslichen Phenolhaloïde verwandelt werden.

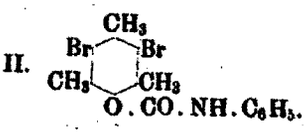
Diese Gesetzmässigkeiten sind im Laufe der Untersuchungen über Phenolbromide durch zahlreiche Beobachtungen bestätigt worden und können zur Darstellung bestimmter, sonst kaum zugänglicher Verbindungen benutzt werden[1]).

Im zweiten Theil dieser Mittheilung wird über Versuche berichtet, welche die Einwirkung von Phenylcyanat auf einige Phenolbromide und verwandte Körper betreffen.

Auwers und Allendorff[2]) hatten beobachtet, dass durch dreistündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Mesitoltribromid und Phenylcyanat in benzolischer Lösung auf 100° ein Körper vom Schmp. 226° entsteht, der nach den Analysen durch Addition beider Componenten entstanden zu sein schien. Der Substanz wurde daher mit Vorbehalt die Formel I ertheilt.



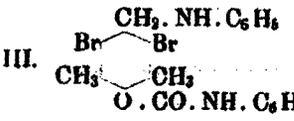
I.



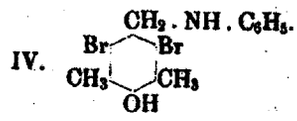
II.

Um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen, haben wir den Körper von Neuem dargestellt und partiell mit Zinkstaub und Eisessig reducirt. Das Reductionsproduct (Formel II) musste identisch sein mit dem Phenylurethan, das aus Dibrommesitol und Phenylcyanat entstehen soll. Dieses Vergleichspräparat wurde dargestellt, und in der That stimmten beide Producte in ihren Eigenschaften vollkommen überein. Die obige Formel des Condensationsproductes aus Mesitoltribromid und Phenylcyanat ist damit bewiesen.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Urethan durch Digestion mit Anilin in die Verbindung der Formel III übergeführt, die bei der Verseifung mit alkoholischem Kali das schon früher dargestellte Dibrom-*p*-oxymesitylanilin (Formel IV) lieferte.



III.



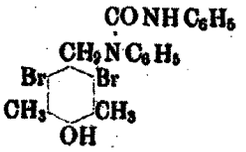
IV.

Lässt man umgekehrt Phenylcyanat auf das eben erwähnte Anilinderivat einwirken, so erhält man ein gleichfalls bereits von

[1]) Vgl. z. B. die Mittheilungen über die Bromderivate der Xylenole im vorigen Heft dieser Berichte.

[2]) Ann. d. Chem. 302, 80.

Auwers und Allendorff (a. a. O.) gewonnenes Additionsproduct, das jedoch nicht identisch, sondern isomer mit dem Urethan des Anilidokörpers ist. Die nähere Untersuchung ergab, dass dieser Körper unzersetzt in wässrigem Alkali löslich ist, also Phenolcharakter besitzt. Die Verbindung ist daher nicht, wie seinerzeit geschehen, als Phenylurethan, sondern als phenylirter Harnstoff von der Formel



aufzufassen.

Es geht daraus hervor, dass Phenylcyanat ähnlich wie Säureanhydride leichter auf Amidogruppen, als auf Phenolhydroxyle einwirkt. Einen weiteren Beweis hierfür lieferte die Umsetzung des *p*-Amidophenols mit Phenylcyanat, bei welcher der alkalilösliche *p*-Oxydiphenylharnstoff, $OH.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$, entstand. Analog erhielt Leuckart[1]) aus *o*-Amidophenol den *o*-Oxydiphenylharnstoff.

Wie das Tribromid des Mesitols reagirt auch das aus ihm durch Umsatz mit Natriumacetat entstehende alkaliunlösliche Monoacetat mit Phenylcyanat. Auch aus dem Tribromid des Pseudocumenols konnte, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, ein Phenylurethan gewonnen werden.

Bekanntlich gilt zur Zeit Phenylcyanat als sicherstes Reagens auf Hydroxylgruppen. Erinnert sei z. B. an die Ortho-Oxyazokörper, die zum Theil in Alkalisalze und Aether der Phenolform übergeführt werden können, aber in freiem Zustand als Chinone nach den Versuchen von H. Goldschmidt und Rosell[2]) im Gegensatz zu den Para-Verbindungen indifferent gegen Phenylcyanat sind. Man könnte also aus dem Verhalten der Phenolbromide gegen Phenylcyanat folgern, dass sie echte, nicht desmotrope Ketone sind. Dass die Ausbeuten an Urethanen in den untersuchten Fällen zum Theil sehr mässig sind, ist nicht auffallend, da sich orthosubstituirte Phenole vielfach nur schwierig mit Phenylcyanat zur Reaction bringen lassen.

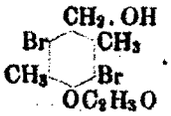
Fasst man die Phenolbromide als Oxydsalze auf, so muss man annehmen, dass in der ersten Phase der Reaction das Phenylcyanat dem Bromid Bromwasserstoff entzieht und sich dann als $Br.CO.NH.C_6H_5$ — nach Analogie des von Hentschel[3]) entdeckten »salzsauren Phenylcyanats« — an das Oxyd anlagert.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 327.
[2]) Diese Berichte 23, 487.
[3]) Diese Berichte 18, 1178.

Experimenteller Theil.

Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols,



Zur Darstellung dieses Körpers wurde zunächst der bekannte Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung,

$$C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.OCH_3).OC_2H_3O,$$

verwandelt. Der Körper krystallisirt aus Ligroïn oder Eisessig in weissen Nadeln, die bei 114—114.5° schmelzen und in den meisten Mitteln leicht löslich sind.

0.1596 g Sbst.: 0.1640 g AgBr.

$C_{13}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.71.

Leitet man in die kalte oder siedend heisse, essigsaure Lösung der Substanz Chlorwasserstoff ein, so findet keine Reaction statt. Fügt man aber etwas frisch geschmolzenes Chlorzink hinzu, so entsteht bei Wasserbadtemperatur das dem Tribromid entsprechende Chlorid vom Schmp. 110°. Dieselbe Substanz erhält man, wenn man die Acetylverbindung des Methyläthers mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, 2 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt.

Kocht man das Chlorid einige Zeit mit Essigsäureanhydrid — auf 2 g Chlorid 3 ccm Anhydrid —, so bildet sich die Acetylverbindung des Chlorids, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Cl)OC_2H_3O$.

Weisse Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Schmp. 150—150.5°. Schwer löslich in Alkohol, Ligroïn und kaltem Eisessig, leicht in Benzol.

0.1824 g Sbst.: 0.0718 g AgCl.

$C_{11}H_{11}O_2ClBr_2$. Ber. Cl 9.58. Gef. Cl 9.74.

Bromwasserstoff zerlegt den acetylirten Methyläther (Schmp. 114°) schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der essigsauren Lösung scheidet sich die bekannte Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_3O$, vom Schmp. 161° in reinem Zustand aus. Wie in analogen Verbindungen, lässt sich auch in dieser Substanz das seitenständige Bromatom leicht herausnehmen, wenn man auf den Körper in heisser essigsaurer Lösung einige Secunden Zinkstaub einwirken lässt.

Das Reductionsproduct, die Acetylverbindung des Dibrompseudocumenols, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in seidenglänzenden Blättchen vom Schmp. 80.5—81° und ist sehr leicht lös-

lich. Durch Behandlung von Dibrompseudocumenol mit Essigsäureanhydrid erhält man den gleichen Körper.

0.1766 g Sbst.: 0.1982 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 47.62. Gef. Br 47.75.

Zur Umwandlung des acetylirten Methyläthers in die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumyljodids,

$$C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2J)OC_2H_3O,$$

löst man erstere Substanz in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet bei gewöhnlicher Temperatur Jodwasserstoff ein. Es scheidet sich sofort ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der bereits den richtigen Schmelzpunkt 174—175° zeigt.

Aus Eisessig erhält man das acetylirte Jodid in weissen, verfilzten Nädelchen. In Alkohol, Aether und Eisessig ist der Körper schwer löslich, sehr schwer in Ligroïn, leicht in Benzol.

0.3026 g Sbst.: 0.1541 g AgJ.

$C_{11}H_{11}O_2Br_2J$. Ber J 27.49. Gef. J 27.52.

Man kann diese Verbindung auch ebenso gut gewinnen, wenn man das bei 105—106° schmelzende Diacetat des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols in gleicher Weise mit Jodwasserstoff behandelt.

Die in der Ueberschrift genannte Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols wurde aus dem Jodid in folgender Weise erhalten:

9.2 g acetylirtes Jodid wurden in 300 ccm Aceton gelöst und dazu feuchtes Silberoxyd, das aus 3.5 g Silbernitrat und 0.8 g chlorfreiem Alkali dargestellt und durch Decantation gereinigt war, nebst etwas Wasser gefügt. Nachdem die Lösung unter zeitweiligem Umschütteln 2 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, filtrirte man das gebildete Jodsilber ab, wusch es mit warmem Aceton und liess das Filtrat freiwillig eindunsten. Es schieden sich weisse Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn constant bei 122—122.5° schmolzen.

Ein Vergleich dieser Verbindung mit dem Monoacetat, das Auwers und Sheldon[1]) durch partielle Verseifung der Diacetylverbindung vom Schmp. 105—106° erhalten hatten, ergab die Identität beider Präparate, nur schmolz das neue, in grösserer Menge gewonnene, etwa 1° höher als das ältere.

Da der Bromgehalt der Verbindung schon früher bestimmt worden war, wurden nur noch einige Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen ausgeführt. —

0.1948 g Sbst.: 0.2658 g CO_2, 0.0645 g H_2O.

0.1951 g Sbst.: 0.2690 g CO_2, 0.0627 g H_2O.

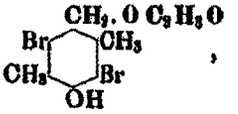
$C_{11}H_{12}O_2Br_2$. Ber. C 37.50, H 3.41.

Gef. » 37.20, 37.61, » 3.68, 3.57.

[1]) Ann. d. Chem. **301**, 278. [2]) Diese Berichte **28**, 2918.

Essigsäureanhydrid wandelt den Körper in das oben erwähnte Diacetat um; alkoholische Laugen verseifen ihn zum Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohol vom Schmp. 166°. Dagegen wird er von kochenden Alkoholen oder wässrigem Aceton nicht verändert.

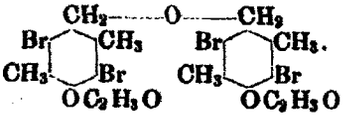
Im Gegensatz dazu wird das isomere, bei 114° schmelzende alkaliunlösliche Acetat,



schon in der Kälte augenblicklich durch Alkohole oder wässriges Aceton in verschiedene alkalilösliche Verbindungen übergeführt.

Lässt man Silberoxyd nicht auf eine wässrig-acetonische Lösung des acetylirten Jodids einwirken, sondern kocht Letzteres in benzolischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbade, bis kein Jodsilber mehr gebildet wird, so erhält man beim Verdunsten der Lösung einen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 216° schmilzt.

Dieser Schmelzpunkt, die sonstigen Eigenschaften des Körpers und eine Brombestimmung zeigten, dass diese Verbindung identisch ist mit dem bereits von Auwers und Avery[2]) dargestellten Körper von der Formel,



0.1515 g Sbst.: 0.1664 g AgBr.

$C_{22}H_{22}O_5Br_4$. Ber. Br 46.64. Gef. Br 46.74.

Auch liess sich die Substanz durch Digestion mit alkoholischem Kali in das gleichfalls bekannte zugehörige Phenol vom Schmp. 252° oder 255° — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — überführen.

Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols,



Der noch nicht beschriebene Methyläther des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.OCH_3)OH$, wird in üblicher Weise durch kurzes Kochen von Mesitoltribromid mit überschüssigem Methylalkohol gewonnen.

Durch langsame Verdunstung einer methylalkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in diamantglänzenden, dicktafeligen, mono-

klinen Krystallen vom Schmp. 142°. Mit Ausnahme von Ligroïn und Methylalkohol ist der Körper in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0.1840 g Sbst.: 0.2147 g AgBr.

$C_{10}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 49.38. Gef. Br 49.65.

Die Acetylverbindung des Körpers krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in kleinen Täfelchen. Schmp. 109—110°. Leicht löslich.

0.1853 g Sbst.: 0.1901 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_2Br_2$. Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.65.

In gleicher Weise wie bei dem entsprechenden Pseudocumenolderivat beschrieben worden ist, lässt sich dieses Acetat in die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesityljodids,

$$C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2J)OC_2H_3O,$$

verwandeln.

Haarfeine, seidenglänzende Nadeln aus Eisessig oder Aceton. Schmp. 176—177°. Leicht löslich in Aether und Benzol, mässig in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol.

0.1745 g Sbst.: 0.0863 g AgJ.
0.1948 g Sbst.: 0.2554 g Halogensilber.

$C_{11}H_{11}O_2Br_2J$. Ber. J 27.49, Halogensilber 132.2.
Gef. » 26.73, » 131.1.

Durch Umsetzung des Jodids in wässrig-acetonischer Lösung wurde die Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie gewonnen. Das Rohproduct stellte schwammige Flocken dar, die sich unter dem Mikroskop als Haufwerk feinster Nädelchen erwiesen. Gereinigt wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus Ligroïn, das mit einigen Tropfen Aceton versetzt war.

Feine verfilzte Nädelchen vom Schmp. 128°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Ligroïn.

0.1875 g Sbst.: 0.1997 g AgBr.

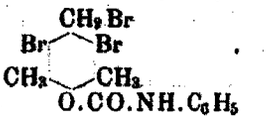
$C_{11}H_{12}O_3Br_2$. Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.33.

Kocht man das Acetat mit alkoholischem Alkali auf, so entsteht der Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol vom Schmp. 186°. Heisses Essigsäureanhydrid verwandelt den Körper in die bei 159—160° schmelzende Diacetylverbindung des Oxyalkohols. Bromwasserstoff, in die kalte essigsaure Lösung des Monoacetats eingeleitet, erzeugt die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids,

$$C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_3O,$$

vom Schmp. 150—151°.

Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids,



Erhitzte man 6 g Mesitoltribromid mit 2 g Phenylcyanat und 12 ccm über Natrium getrocknetem Benzol im Rohr acht Stunden lang auf 100°, so schied sich das Urethan beim Erkalten als körnige Masse aus. In grösserer Verdünnung und bei kürzerem Erhitzen trat keine oder nur geringe Umsetzung ein; aber auch so betrug die Ausbeute nur 2.3 g oder 30 pCt. der Theorie.

Der Körper ist in allen gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, in der Hitze wird er von Benzol und Eisessig mässig, von Xylol leicht aufgenommen. Man reinigt ihn zweckmässig durch wiederholtes Lösen in leichtem Xylol und erhält schliesslich ein schwach gelb gefärbtes Pulver, welches auch unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform erkennen lässt. Die Substanz schmilzt, rasch erhitzt, bei 257° unter Zersetzung.

0.1494 g Sbst.: 0.2209 g CO_2, 0.0371 g H_2O.
0.2037 g Sbst.: 0.1579 g AgBr.

$C_{16}H_{14}O_2NBr_3$. Ber. C 39.03, H 2.84, N 2.84, Br 48.77.
Gef. » 40.32, » 2.76, » 3.07[1]), 2.93[1]), » 47.83, 47.41[1]).

Die Brombestimmungen fielen regelmässig zu niedrig, und dementsprechend die Werthe für den Kohlenstoff etwas zu hoch aus. Es dürfte dies auf eine schwer zu trennende Beimengung eines bromärmeren Körpers zurückzuführen sein. Das Phenylcyanat spaltet thatsächlich bei der Reaction etwas Brom ab, denn die benzolische Mutterlauge des Reactionsproductes giebt beim Schütteln mit Silberlösung einen deutlichen Niederschlag von Bromsilber.

Zur Umwandlung in das

Phenylurethan des Dibrommesitols,
$C_6(CH_3)_3Br_2O.CO.NH.C_6H_5$,

wurden 2 g des Körpers staubfein zerrieben, mit 10 ccm Eisessig übergossen und in der Siedehitze mit etwa 0.5 g Zinkstaub versetzt. Es trat lebhafte Reaction ein, und in wenigen Secunden war alle Substanz in Lösung gegangen. Aus dem Filtrat vom ungelösten Zinkstaub schied sich bei vorsichtigem Zusatz von Wasser ein weisser, flockiger, völlig harzfreier Körper ab, welcher abgesogen und auf Thon getrocknet wurde. Durch Auflösen in kaltem Benzol befreite man die Substanz von einer darin schwer löslichen Verunreinigung und krystallisirte nach dem Verdunsten der benzolischen Lösung den

[1]) Analysen von Hrn. Allendorff.

Rückstand mehrfach aus Eisessig um. Der Körper schmolz constant, aber unscharf bei 213—216° und konnte ebensowenig wie das dreifach bromirte Urethan in deutlichen Krystallen erhalten werden. In Ligroïn war die Verbindung schwer, in Eisessig mässig, in anderen organischen Mitteln leicht löslich.

Um die Constitution dieses Körpers sicher festzustellen, wurden äquimolekulare Mengen von Dibrommesitol[1]) und Phenylcyanat in trocknem Benzol 10 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Es ist nöthig, so lange zu erhitzen, denn als man einmal nach 4 Stdn. den Versuch unterbrach, war noch fast keine Einwirkung bemerkbar. Die so erhaltene Verbindung stimmte in Löslichkeit, unscharfem Schmelzpunkt u. s. w. völlig mit dem beschriebenen Reductionsproduct überein, und unterschied sich von ihm nur dadurch, dass sie, wohl in Folge grösserer Reinheit, in mikroskopisch feinen, kurzen Nädelchen krystallisirte.

0.2454 g Sbst. (durch Reduction erhalten): 7.2 ccm N (16.5°, 758 mm).

0.1231 g Sbst. (durch Reduction erhalten): 0.1110 g AgBr.

0.1213 g Sbst. (aus Dibrommesitol): 0.1104 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_2NBr_2$. Ber. N 3.39, Br 38.74.
Gef. » 3.38, » 38.37, 38.73.

Das

Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxymesitylanilins,
$C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.NH.C_6H_5)O.CO.NH.C_6H_5$,

entsteht, wenn man 1 g des dreifach bromirten Urethans in wenig heissem Xylol löst und 0.4 g (2 Mol.) Anilin hinzusetzt. Es scheidet sich sofort ein Niederschlag aus, dessen Menge bei einstündigem Kochen nicht mehr zunimmt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, zur Entfernung des gebildeten bromwasserstoffsauren Anilins mit warmem Wasser gewaschen und schliesslich aus Xylol umkrystallisirt wird.

Die Verbindung bildet feine, kurze Nädelchen, die unscharf bei 190—194° schmelzen. Von Alkohol, Aether und Ligroïn wird sie schwer aufgenommen, mässig von Eisessig und Benzol in der Siedehitze. In kaltem wässrigem Alkali ist der Körper völlig unlöslich, wird aber durch Digestion mit alkoholischem Kali leicht verseift. Beim Ansäuern der Lösung scheidet sich ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroïn

[1]) Das Dibrommesitol wurde durch Bromirung von Mesitol unter Zusatz von Jod dargestellt und schmolz constant bei 158—159°. Jacobsen (Ann. d. Chem. 195, 270) giebt 150° an, Auwers und Rapp (Ann. d. Chem. 302, 160) fanden 155°.

bei 136° schmilzt und identisch mit dem aus Mesitoltribromid und Anilin entstehenden Dibrom-*p*-oxymesitylanilin ist.

0.1030 g Sbst.: 0.0762 g AgBr.

$C_{22}H_{20}O_2N_2Br_2$. Ber. Br 31.75. Gef. Br 31.49.

p-Oxydiphenylharnstoff, $HO.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$.

2.2 g *p*-Amidophenol erhitzte man mit 2.4 g (1 Mol.) Phenylcyanat und 10 ccm trocknem Benzol im Rohre zwei Stunden lang auf 100°. Beim Abkühlen schieden sich reichlich Krystalle aus, die abgesaugt und auf Thon getrocknet wurden.

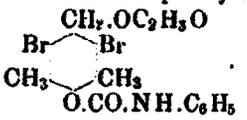
Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in glänzenden, flachen, perlgrauen Nadeln vom Schmp. 216—217°. In den meisten Lösungsmitteln ist er ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und heissem Eisessig; auch von heissem Wasser wird er etwas aufgenommen.

0.1753 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.08.

In verdünntem wässrigem Alkali ist der Körper leicht löslich und lässt sich durch verdünnte Salzsäure unverändert wieder abscheiden.

Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxymesitylacetats,



2 g des aus Mesitoltribromid und Natriumacetat entstehenden Acetats vom Schmp. 165—166° wurden mit 5 ccm Benzol und einem Ueberschuss von Phenylcyanat 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Um das Reactionsproduct von einer geringen Beimengung an unverändertem Acetat zu trennen, kochte man die abgeschiedenen und mit Eisessig nachgewaschenen Krystalle einige Minuten mit Methylalkohol, goss die Lösung in Wasser, setzte einige Tropfen Alkali zu und filtrirte ab. Der Rückstand stellte jetzt das ziemlich reine Urethan dar, während das beigemengte Acetat durch das Kochen mit Methylalkohol in den alkalilöslichen Methoxykörper verwandelt und somit in das Filtrat gegangen war.

Das Urethan ist in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Eisessig leicht, in Ligroïn schwer löslich. Aus Eisessig krystallisirt es in feinen, kurzen Nädelchen, welche nicht ganz scharf bei 163—164° schmelzen.

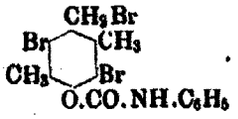
0.2457 g Sbst.: 6.2 ccm N (17°, 761 mm).

0.1072 g Sbst.: 0.0864 g AgBr.

$C_{18}H_{17}O_4NBr_2$. Ber. N 2.97, Br 33.97.

Gef. » 2.93, » 34.14.

Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids,



Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr man genau wie bei dem entsprechenden Mesitolderivat. Die Umsetzung erfolgte in diesem Fall noch langsamer, denn nach sechsstündigem Erhitzen enthielt das Reactionsproduct, eine körnige Masse, noch eine sehr beträchtliche Menge unveränderten Tribromids, von der es durch Kochen mit Methylalkohol etc. befreit wurde. Die Ausbeute an Urethan betrug nur etwa 7—8 pCt. der Theorie.

Aus heissem Eisessig schied sich der Körper als weisses Pulver ab, das je nach dem Erhitzen zwischen 225° und 230° schmolz. Eine Krystallform war ebensowenig wie bei dem isomeren Urethan aus Mesitolbromid wahrnehmbar.

In Benzol, Xylol, sowie heissem Alkohol und Eisessig ist die Substanz leicht löslich, mässig in Aether, schwer in Ligroïn.

0.2913 g Sbst.: 7.4 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{16}H_{14}O_2NBr_3$. Ber. N 2.84. Gef. N 2.93.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

485. K. Auwers und F. A. Traun: Ueber Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol.

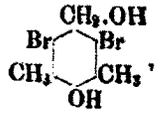
(Eingegangen am 15. November.)

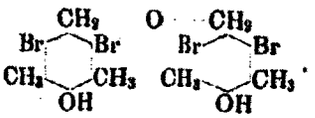
Durch Einwirkung von wässrigem Aceton auf das Tribromid des Mesitols entsteht nach den Angaben von Auwers [1]) und Allendorff [2]) ein Gemisch zweier alkalilöslicher Substanzen in wechselndem Mengenverhältniss, von denen die eine gegen 190°, die andere bei 252° schmilzt. Erhitzt man die niedriger schmelzende Verbindung rasch über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Aufschäumen in die höher schmelzende über; bei langsamem Erhitzen tritt die gleiche Umwandlung ein, ohne dass die ursprüngliche Substanz zuvor schmilzt oder sich sichtlich verändert.

Dieses Verhalten liess vermuthen, dass der Körper vom Schmp. 190° das normale Product der Reaction, nämlich der Dibrom-*p*-oxy-

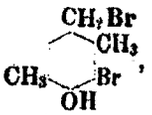
[1]) Ann. d. Chem. 301, 268. [2]) Ann. d. Chem. 302, 94.

mesitylalkohol (Formel I) sei, der höher schmelzende aber dessen Aether (Formel II):

I. 

II. 

Die gleichzeitige Entstehung des Aethers neben dem Alkohol konnte nicht auffallen, da z. B. das alkaliunlösliche Monobrom-*p*-oxypseudocumylbromid,



bei der Behandlung mit wässrigem Aceton an Stelle des zu erwartenden Oxyalkohols ausschliesslich dessen Aether liefert [1]). Ebenso ist mehrfach beobachtet worden, dass derartige bromirte Phenolalkohole durch verschiedene Mittel sich leicht in ihre Aether umwandeln lassen.

Mit dieser Auffassung der beiden Substanzen war jedoch die Beobachtung unvereinbar, dass die hoch schmelzende Verbindung durch Kochen mit trocknem Benzol, Xylol oder ähnlichen Mitteln in den niedriger schmelzenden Körper zurückverwandelt werden konnte. Da bei dieser Reaction eine Aufnahme von Wasser ausgeschlossen ist, so konnte sie nicht die Umwandlung eines Aethers in den zugehörigen Alkohol darstellen.

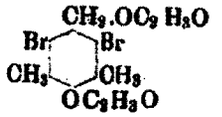
Dazu kam, dass eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der Substanz vom Schmp. 252° einen Werth ergab, der annähernd für die Formel des Oxyalkohols stimmte, während der Aether nahezu die doppelte Molekulargrösse besitzt.

Da die Analysen für beide Körper schwankende Werthe lieferten, die zum Theil besser der Formel des Alkohols, zum Theil besser der des Aethers entsprachen, so war eine sichere Entscheidung nicht möglich, doch zwangen die zuletzt angeführten Thatsachen dazu, die ursprüngliche Auffassung der hoch schmelzenden Verbindung aufzugeben und sie als ein Isomeres der anderen anzusehen, denn nur so konnte die eigenthümliche gegenseitige Umwandelbarkeit verständlich erscheinen.

Um die Beziehungen der beiden Körper zu einander aufzuklären, haben wir ihre Untersuchung wieder aufgenommen und dabei Folgendes ermittelt:

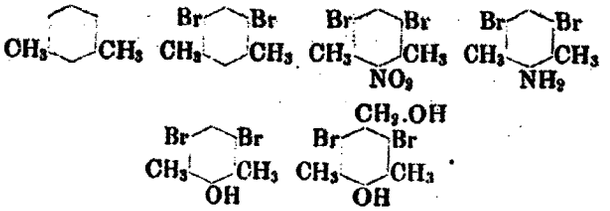
[1]) Auwers und Erck lentz, Ann. d. Chem. 302, 122.

Obwohl das Verhalten der Verbindung vom Schmp. 190° und besonders ihre ausschliessliche Bildung aus der Diacetylverbindung



durch Verseifung kaum einen Zweifel daran liessen, dass in ihr der echte Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol vorlag, so schien es doch wünschenswerth, den strengen Beweis hierfür durch eine unzweideutige Synthese zu erbringen.

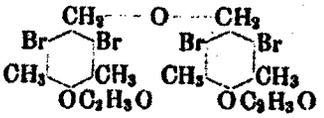
Diese Aufgabe konnte nach dem Vorbilde der von Auwers und Baum[1]) durchgeführten Synthese des analogen Pseudocumenolderivates auf dem durch die folgenden Formeln bezeichneten Wege gelöst werden:



Der als Endpunkt dieser Reihe von Umsetzungen erhaltene Phenolalkohol erwies sich der Voraussicht gemäss identisch mit der Verbindung vom Schmp. 190° und konnte durch Erhitzen in die hoch schmelzende Substanz verwandelt werden.

Nachdem durch Umsetzung von Mesitoltribromid mit Aceton und Wasser grössere Mengen beider Verbindung hergestellt worden waren, konnte ferner qualitativ und quantitativ festgestellt werden, dass sich der Uebergang der niedrig schmelzenden Substanz in den Körper vom Schmp. 252° unter Abspaltung von Wasser vollzieht.

Hiernach war kaum noch daran zu zweifeln, dass die ursprüngliche Annahme, nach der die hoch schmelzende Verbindung der Aether des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols war, zutraf. Zum sicheren Beweis hierfür konnte eine Verbindung dienen, die von Auwers und Allendorff[2]) durch Behandlung des Mesitoltribromids mit Silberoxyd in benzolischer Lösung erhalten worden war. Dieser Körper vom Schmp. 228—229° war nach Bildungsweise und chemischer Zusammensetzung als eine Diacetylverbindung von der Formel



[1]) Diese Berichte 29, 2329. [2]) Ann. d. Chem. 302, 90.

anzusehen; er sollte demnach durch Verseifung in den vermuthlichen Aether vom Schmp. 252° übergehen und umgekehrt sich durch Acetylirung aus ihm gewinnen lassen. In der That wurde beides durch den Versuch bestätigt, und damit war auch die Natur der hoch schmelzenden Verbindung völlig aufgeklärt.

Räthselhaft musste nach diesen Ergebnissen die angebliche Umwandlung des Körpers vom Schmp. 252° in den Phenolalkohol erscheinen. Indessen ergaben unsere Versuche, die mit ganz reinen Präparaten angestellt wurden, dass diese Umwandlung überhaupt nicht stattfindet. Der Irrthum bei den früheren Beobachtungen ist durch folgenden eigenthümlichen Umstand veranlasst worden: Der Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol geht sehr leicht in seinen Aether über, und zwar anscheinend besonders leicht, wenn ihm bereits etwas von dem Aether beigemengt ist. Durch besondere Versuche ist z. B. festgestellt worden, dass der Alkohol, wenn ihm nur 5 pCt. des Aethers beigemengt sind, auch bei normalem Erhitzen gegen 190° nicht mehr schmilzt, sondern ohne sichtliche Veränderung in den Aether übergeht, sodass man an derartigen Präparaten nur den Schmelzpunkt des Aethers bei etwa 250° beobachtet und sie demnach leicht für Präparate des Aethers ansieht. Da die früheren Versuche mit sehr kleinen Substanzmengen ausgeführt worden sind und die völlige Trennung der beiden Verbindungen Schwierigkeiten bietet, sind offenbar vielfach solche durch geringe Beimengungen von Aether verunreinigte Alkoholpräparate für Aetherpräparate gehalten worden. Dies erklärt zunächst den Ausfall der damals ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung. Es erklärt aber auch die angebliche Umwandlung, denn wurde ein derartiges Präparat beispielsweise mit Xylol aufgekocht, so blieb beim Filtriren die geringe Menge Aether, welche den hohen Schmelzpunkt der Substanz verursacht hatte, auf dem Filter zurück, und aus dem Filtrat krystallisirte der gereinigte Alkohol aus, der nunmehr seinen richtigen Schmelzpunkt gegen 190° besass.

Experimenteller Theil.

Synthese des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols.

Dibrom-(4.6)-*m*-xylol-(1.3). 50 g *m*-Xylol brachte man mit einigen Kryställchen Jod in einen Kolben und liess aus einem Tropftrichter allmählich 160 g (53.1 ccm) Brom (4 Mol. und Ueberschuss von etwa 5 pCt.) hinzutropfen.

Nach zweistündigem Stehen wurde das zu einem Krystallbrei erstarrte Gemisch zur Entziehung des überschüssigen Broms mit Natronlauge durchgeknetet, mehrfach mit Wasser nachgewaschen und auf Thon gestrichen. Um das Dibrom-*m*-xylol ganz rein zu erhalten,

destillirte man es im Vacuum; die bei 132° unter 12 mm Druck übergehenden Antheile zeigten den von Fittig, Ahrens und Mattheïdes[1]) angegebenen Schmp. 69°. Für die weitere Verarbeitung erwies sich jedoch das bei 67—68° schmelzende, auf Thon getrocknete Rohproduct als rein genug.

Dibrom-(4.6)-nitro-(2)-*m*-xylol-(1.3). Je 10 g Dibromxylol übergoss man in einem nicht zu kleinen Becherglase unter fortwährendem Umrühren mit einer Mischung vom 20 ccm rauchender Salpetersäure. Die bei der Vermischung der beiden Säuren freiwerdende Wärme genügte in der Regel, um die Reaction einzuleiten. Diese verlief besonders dann äusserst ruhig und glatt, wenn man die Entwickelung der salpetrigen Gase durch Hineinwerfen von einigen Thonstückchen erleichterte. Ging der Bromkörper, welcher sich nach dem Eingiessen des Säuregemisches am Boden des Becherglases als dickes Oel abschied, nicht völlig in Lösung, so erwärmte man noch kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Nitrodibrom-*m*-xylol in glänzenden, gelben Nadeln aus. Die Mutterlauge, die meist klebrige Nebenproducte enthielt, goss man zweckmässig ab und wusch den Rückstand mehrfach mit Wasser. Die Nitrirung geht so leicht von statten, dass trotz der angewandten Verdünnung immer etwas Dinitrokörper gebildet wird, welcher schwierig von dem Mononitroderivat zu trennen ist. Durch dreimalige fractionirte Krystallisation aus Alkohol, wobei die sich zuerst ausscheidenden Antheile entfernt wurden, erhielt man eine völlig weisse Substanz vom Schmp. 106° — statt 108° (Fittig a. a. O.) —, welche für die weiteren Versuche verwendet wurde. Man gewann so aus 70 g Dibrom-*m*-xylol 50 g des reinen Nitrokörpers, d. h. etwa 60 pCt. der Theorie.

Dibrom-(4.6)-amido-(2)-*m*-xylol-(1.3). (Dibrom-*v.m*-xylidin). 20 g Nitrokörper wurden mit 80 ccm Eisessig und 14 g Eisenfeilspähnen 3—4 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Das erkaltete Gemisch liess man zur Entfernung des gebildeten Eisenhydroxyds mit 10—20 ccm concentrirter Salzsäure über Nacht stehen, verdünnte alsdann mit etwa 500 ccm Wasser und isolirte die Base durch viermaliges Ausäthern.

Der zuerst rosa gefärbte Körper wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus 70—80-proc. Alkohol hellgelb. Er bildet feine, filzige Nädelchen vom Schmp. 99—100°, welche in Eisessig, Ligroïn und kaltem Alkohol mässig, in Benzol, Aether und heissem Alkohol sehr leicht löslich sind.

0.1420 g Sbst.: 6.1 ccm N (18°, 753 mm).

$C_8H_9NBr_2$. Ber. N 5.01, Gef. N 4.92.

[1]) Ann. d. Chem. 147, 125.

Das Dibrom-*v.m*-xylidin bildet mit wässrigen Säuren keine Salze. Löst man es in wasserfreiem Aether oder Alkohol und leitet trocknes Salzsäuregas ein, so scheidet sich sein Chlorhydrat in winzigen weissen Nädelchen aus; durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt.

Aehnlich erhält man das schwefelsaure Salz in schönen hellgrauen Nadeln, wenn man zu einer concentrirten warmen Lösung des Amins in absolutem Alkohol tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zufliessen und die Mischung dann langsam erkalten lässt.

Dibrom-(4.6)-oxy-(2)-*m*-xylol-(1.3) (Dibrom-*v*-*m*-xylenol). Die Diazotirung der Base bereitete Schwierigkeiten und verlief in keinem Falle ganz glatt. Amylnitrit in absolut-alkoholischer Lösung, das bei der entsprechenden Para-Verbindung zum Ziel geführt hatte, lieferte fast gar kein Phenol, sondern wandelte einen Theil in einen gelbbraunen, stickstoffhaltigen Körper um, während ein anderer Theil unverändert blieb. Gasförmige salpetrige Säure diazotirte zwar eine kleine Menge, bildete nebenher aber viel von jenem Nebenproduct. Verdünnte Nitritlösung wirkte dissociirend auf die Salze der Base. Leidliche Ausbeuten — 30—40 pCt. — erzielte man endlich mit ganz concentrirter Nitritlösung.

Man fügte z. B. zu einer Lösung von 4 g Amin in 30 ccm warmem absolutem Alkohol vorsichtig 4 ccm concentrirte Schwefelsäure. Das beim Abkühlen ausgeschiedene schwefelsaure Salz wurde fein verrührt und das mit Eis gekühlte Gemisch so lange mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser versetzt, bis das graue Sulfat sich völlig in die gelbliche Diazoverbindung verwandelt hatte. Da Letztere in Wasser leicht und vollkommen löslich ist, Ersteres jedoch unter Abscheidung der röthlichen Base zersetzt wird, so kann man das Ende der Reaction leicht erkennen, wenn man eine herausgenommene Probe auf einem Uhrglase mit Wasser betupft. Zur vollkommenen Diazotirung war etwa das Doppelte der theoretischen Menge Nitrit nöthig, da die salpetrige Säure zum Theil gasförmig entwich. Nach beendeter Diazotirung schüttelte man das Gemisch mit etwa der Hälfte seines Volumens Aether durch, saugte ab und wusch mit Aether nach. Das oben erwähnte Nebenproduct befand sich jetzt im Filtrat. Ueberschichtete man nun den Rückstand mit Wasser, so ging derselbe bis auf geringe Spuren in Lösung. Beim Stehenlassen über Nacht schied sich unter Stickstoffentwickelung bereits ein Theil des Phenols krystallinisch ab. Den Rest gewann man am besten nach der Methode, welche R. Schmitt[1]) für die Ueberführung bromhaltiger Basen in Phenole vorgeschlagen hat. Man erhitzte ein Gemisch von zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure und einem Theil Wasser auf 110—120°, liess die klare Diazolösung

[1]) Vgl. Heinichen, Ann. d. Chem. 253, 280 ff.

langsam einlaufen und kochte am Steigrohr, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hatte, was nach etwa 1/4 Stunde der Fall war. Das Phenol schied sich dabei theils in Oeltröpfchen, theils an den Wandungen des Kolbens in langen Nadeln ab und wurde mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Beim Behandeln des Destillats mit verdünnter Natronlauge hinterblieb ein recht bedeutender, alkaliunlöslicher Rückstand, der sich durch seinen Schmelzpunkt als zurückgebildetes Dibrom-*m*-xylol erwies.

Dem aus dem Filtrat durch Säuren gefällten Phenol haftete immer noch eine Verunreinigung an, von der es durch Umkrystallisiren nicht völlig befreit werden konnte. Es wurde daher durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung verwandelt, die aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in zierlichen, weissen Blättchen vom Schmp. 79—80° krystallisirte. Das Acetat wurde verseift und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn konnte endlich das Dibrom-*o*-*m*-xylenol völlig rein erhalten werden.

Die Verbindung krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 132—133° und ist in organischen Mitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich.

0.1607 g Sbst.: 0.2174 g AgBr.

0.1306 g Sbst.: 0.1757 g » »

$C_8H_8OBr_2$. Ber. Br 57.14. Gef. Br 57.58, 57.25.

Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol. Zur Einführung der Carbinolgruppe in das Dibrom-*m*-xylenol wurde die Lederer-Manasse'sche Methode benutzt. Man versetzte z. B. eine Lösung von 1 g des Dibromxylenols in 10—15 ccm 1-proc. Natronlauge mit 2 ccm 40-proc. Formaldehyd und liess das Gemisch zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure schieden sich alsdann weisse Flocken aus, welche abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen wurden. Der rohe Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 170—180°; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Xylol schmolz er constant bei 186°, stets unter heftigem Aufschäumen. Durch Mischen mit dem von Auwers und Allendorff aus Mesitoltribromid durch Kochen mit wässrigem Aceton dargestellten Oxyalkohol wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

Zur weiteren Identificirung der beiden Präparate erhitzte man 0.5 g des synthetisch erhaltenen Products eine Minute lang mit 1 ccm Essigsäureanhydrid. Beim Eingiessen in Wasser fiel ein Körper aus, welcher, einmal aus Eisessig umkrystallisirt, bei 158° schmolz und sich als die bekannte Diacetylverbindung,

$$C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.OC_2H_3O)OC_2H_3O,$$

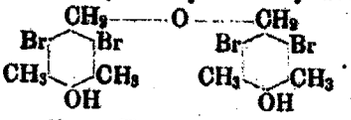
erwies.

Endlich wurde die Identität der beiden Körper noch durch eine Brombestimmung bestätigt.

0.1329 g Sbst.: 0.1612 g AgBr.

$C_9H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.60.

Tetrabrom-*p*-dioxydimesitylāther,



Zur Darstellung dieses Körpers wurde zunächst eine grössere Menge des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols nach der Vorschrift von Auwers und Allendorff dargestellt. Man löste je 10 g Mesitoltribromid in 60 ccm Aceton und fügte in der Siedehitze allmählich Wasser bis zur beginnenden Trübung — etwa 44 ccm — hinzu. Alsdann kochte man noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler und goss darauf die Lösung in eine Krystallisirschale. Beim Erkalten schied sich der Oxyalkohol in feinen Krystallnadeln aus. Zur Weiterverarbeitung erhitzte man das Rohproduct mit wenig Benzol zum Sieden und goss die heisse Lösung ab. Der Rückstand wurde getrocknet, in Portionen von je 1—2 g in Probirröhrchen gefüllt und in einem Schwefelsäurebad zwei Stunden lang auf 160—170° erhitzt, wobei sich im oberen Theile der Röhrchen Wassertropfen abschieden. Das zurückbleibende gelbgraue Pulver schmolz bei 230—240°. Da dieses Rohproduct wegen seiner geringen Löslichkeit durch Umkrystallisiren nur schwer gereinigt werden konnte, wurde es zunächst in seine Diacetylverbindung (s. u.) übergeführt, diese umkrystallisirt und daraus durch Verseifung der Aether zurückgewonnen.

So gereinigt, schmilzt der Körper unter Bräunung und Aufschäumen bei 256°. Von heissem Eisessig wird die Verbindung in geringer Menge aufgenommen, von allen anderen organischen Lösungsmitteln nur spurenweise.

0.1710 g Sbst.: 0.2297 g CO_2, 0.0464 g H_2O.
0.1603 g Sbst.: 0.2108 g CO_2, 0.0472 g H_2O.
0.1785 g Sbst.: 0.2219 g AgBr.

$C_{18}H_{18}O_3Br_4$. Ber. C 35.88, H 2.99, Br 53.15.
Gef. » 36.64, 35.87, » 3.01, 3.27, » 52.89.

Kocht man den Aether mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Erkalten seine Diacetylverbindung in feinen Krystalldrusen aus.

Zur Reinigung kocht man die Substanz zweckmässig mit nicht zu wenig Eisessig und setzt dann tropfenweise Benzol zu, bis Alles gelöst ist. Beim Erkalten fallen dann feine Nadeln aus, die constant bei 229° schmelzen.

In Benzol ist die Verbindung leicht löslich, mässig in heissem Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

0.1569 g Sbst.: 0.1727 g AgBr.

$C_{22}H_{22}O_5Br_4$. Ber. Br 46.64. Gef. Br 46.82.

Zum Vergleich wurde der Körper auf dem von Auwers und Allendorff eingeschlagenen Wege dargestellt.

8 g Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_3O$ wurden in 50 ccm Benzol gelöst und mit der Hälfte der molekularen Menge von fein gepulvertem, trockenem Silberoxyd versetzt. Das Gemisch kochte man am Rückflusskühler, bis der Niederschlag in Salpetersäure völlig unlöslich geworden, d. h. ganz in Bromsilber umgewandelt war, was nach 10—12-stündigem Erhitzen eintrat. Beim Abkühlen erstarrte das Gemisch zu einem Haufwerk feiner, weisser Nadeln, die mit der aus dem Aether dargestellten Diacetylverbindung in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen durchaus übereinstimmten.

Durch Digestion mit Jodmethyl und Natriummethylat wurde der Aether vom Schmp. 256° in seinen

$$\text{Dimethyläther, } \begin{matrix} C_6(CH_3)_2Br_2(OCH_3) \\ C_6(CH_3)_2Br_2(OCH_3) \end{matrix} > O$$

übergeführt.

Diese Verbindung krystallisirt aus Ligroïn oder besser aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und wenig Benzol in feinen, weissen Nädelchen vom Schmp. 205—206°. In Benzol ist sie leicht löslich, mässig in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

0.1388 g Sbst.: 0.1662 g AgBr.

$C_{20}H_{22}O_3Br_4$. Ber. Br 50.79. Gef. Br 50.93.

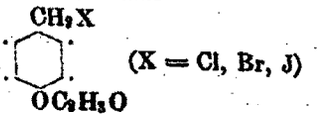
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

486. K. Auwers, F. A. Traun und R. Welde: Ueber substituirte Phenylbenzyläther.

(Eingegangen am 15. November.)

Lässt man auf acetylirte Oxybenzylbromide oder ähnliche Verbindungen des allgemeinen Schemas



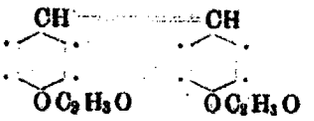
(X = Cl, Br, J)

in der Wärme genau die äquimolekulare Menge Natriumäthylat einwirken, so entstehen, wie der Eine von uns[1]) vor einiger Zeit mittheilte, schön krystallisirte, schwer lösliche, hoch schmelzende Substanzen, die zwei Benzolkerne in ihrem Molekül enthalten. Die erste dieser Verbindungen wurde in der Reihe des Pseudocumenols aufgefunden; später wurden analoge Derivate des Mesitols und des *p*-Oxybenzylalkohols dargestellt.

Die Ergebnisse zahlreicher Analysen sprachen dafür, dass diese Körper aus den ursprünglichen Benzylbromiden durch Abspaltung

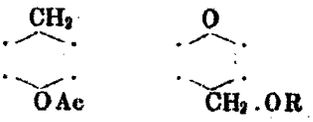
[1]) Ann. d. Chem. 301, 260.

von einem Mol.-Gew. Bromwasserstoff entstanden seien; die nächstliegende Annahme war somit, dass sich bei der angegebenen Reaction Derivate des Stilbens von der Formel



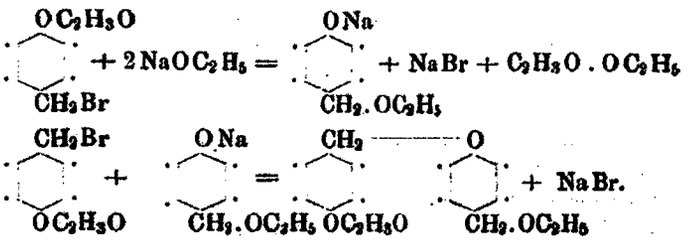
bilden. Mit dieser Annahme war jedoch das chemische Verhalten jener Substanzen nicht zu vereinigen, denn digerirte man sie kurze Zeit mit überschüssigem alkoholischem Alkali, so wurden nicht die erwarteten freien Dioxystilbene gebildet, sondern unter Spaltung des Molekülś entstanden die bekannten Aethyläther von Para-Phenolalkoholen, die direct durch Behandlung der betreffenden alkaliunlöslichen Phenolbromide mit Alkohol gewonnen werden können. Die Natur jener Verbindungen blieb daher damals noch dunkel.

Ein erneutes eingehendes Studium der früher nur flüchtig untersuchten Körper hat uns nunmehr zur richtigen Erkenntniss ihrer Constitution geführt[1]). Die Verbindungen entstehen nicht durch einfache Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Ausgangsmaterialien, sondern sie sind die Producte einer complicirteren Reaction und stellen substituirte Phenylbenzyläther von dem Typus



dar, wo R ein Alkyl, Ac einen Säurerest bezeichnet.

Ihre Bildung durch Umsetzung äquimolekularer Mengen von Natriumalkoholaten und acylirten Oxybenzylbromiden verläuft vermuthlich in der Weise, dass zunächst ein Theil der Bromide sein seitenständiges Bromatom gegen einen Alkoholrest austauscht und gleichzeitig verseift wird. Das so entstandene Natriumsalz setzt sich dann mit dem noch nicht veränderten Theil des Oxybenzylbromids zu dem Aether um. Folgende Gleichungen drücken den Vorgang aus:



[1]) Die entscheidenden Versuche sind selbstständig von Hrn. Traun angestellt und von ihm richtig gedeutet worden. K. A.

Dass den Verbindungen thatsächlich die angegebene Constitution zukommt, geht aus folgenden Thatsachen hervor:

1. Ihre empirische Zusammensetzung entspricht den neuen Formeln.

Bei den zuerst dargestellten Körpern, den Einwirkungsproducten von Natriumäthylat auf die Acetylverbindungen des Dibrom-*p*-oxy-Pseudocumyl- und -Mesityl-Bromids, ist allerdings eine Entscheidung auf analytischem Wege zwischen den neuen und alten Formeln nicht möglich, da in diesem besonderen Falle beide Formeln zufällig bis auf wenige Zehntel Procente in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen. Wendet man aber an Stelle der Acetylverbindungen die entsprechenden Butyryl- oder Benzoyl-Derivate an, oder ersetzt man das Natriumäthylat durch Natrium-Methylat oder -Amylat, dann werden die Differenzen in der procentischen Zusammensetzung genügend gross, um eine analytische Entscheidung zwischen den alten und neuen Formeln zu ermöglichen.

Wir haben auf den analytischen Beweis der neuen Formeln besonderes Gewicht gelegt und uns bemüht, hier jede Möglichkeit eines Irrthums durch zufällige Uebereinstimmung in der Zusammensetzung einzelner Verbindungen auszuschliessen. Dies erklärt, warum wir eine auf den ersten Blick etwas reichlich erscheinende Anzahl dieser Aether dargestellt und sammt ihren ersten Umwandlungsproducten analysirt haben.

2. Nach der älteren Auffassung, der zu Folge die Reaction lediglich in einer Abspaltung von Bromwasserstoff bestände, sollte es gleichgültig sein, ob man Natrium in methyl-, äthyl- oder amyl-alkoholischer Lösung einwirken lässt, während nach der neueren Anschauung in jedem Fall ein besonderer Körper entstehen muss.

Die Versuche haben ergeben, dass Letzteres zutrifft.

Im Widerspruch damit ist früher von Auwers und Allendorff[1]) angegeben worden, dass Natrium-Methylat und -Aethylat die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids in die gleiche Verbindung umwandeln. Es liegt aber auch hier ein eigenthümlicher irreführender Zufall vor. Thatsächlich entstehen, wie sich bei der Nachprüfung ergeben hat, zwei verschiedene Substanzen, aber die Schmelzpunkte beider liegen dicht bei einander — die Methylverbindung schmilzt bei 220—221°, der Aethylkörper bei 217—218° — und ebenso zeigen sie in ihren übrigen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit. Da nun bei diesen Aethern der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig zu sein pflegt, ferner bei Präparaten verschiedener Darstellungen nicht selten derartige kleine

[1]) Ann. d. Chem. 302, 91.

Differenzen beobachtet werden, endlich das Gemisch jener beiden Präparate nur um 1° tiefer schmolz, wurden jene Verbindungen anfänglich für identisch gehalten.

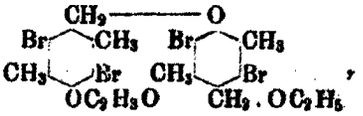
In der Reihe des Pseudocumenols wäre dieser Irrthum ausgeschlossen gewesen, da hier die Schmelzpunkte der betreffenden Verbindungen weit auseinander liegen, doch wurde der Versuch früher zufällig unterlassen.

3. Wenn die neuere Auffassung der Körper richtig ist, und die Reaction den oben angegebenen Verlauf nimmt, dann müssen sich diese Verbindungen im Sinne der zweiten Phase obiger Reaction direct aus den Natriumsalzen der Alkyläther der betreffenden Phenolalkohole durch Einwirkung der entsprechenden acylirten Oxybenzylbromide darstellen lassen.

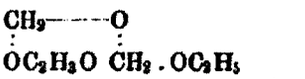
Auch dieser Forderung entsprechen die Thatsachen, denn man kann diese Aether auf dem angegebenen Wege mit Leichtigkeit in guter Ausbeute gewinnen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen mit genügender Sicherheit hervor.

Auch sämmtliche Umsetzungen dieser Körper sind an der Hand der neuen Formeln verständlich. Da in dieser Richtung besonders das Einwirkungsproduct von Natriumäthylat auf das acetylirte Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid untersucht worden ist[1]), so möge es in der folgenden Uebersicht über die Umwandlungen der Aether als Beispiel dienen. Um Raum zu sparen, sollen in den Formeln die Benzolkerne weggelassen und nur die Para-Substituenten, auf die es allein ankommt, wiedergegeben werden; die Formel des eben erwähnten Körpers,



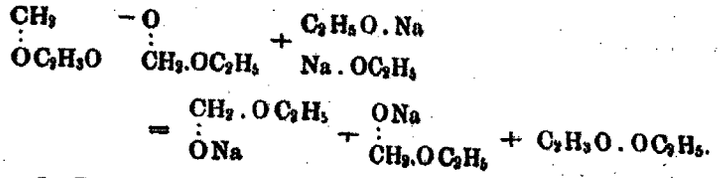
soll daher durch das Schema



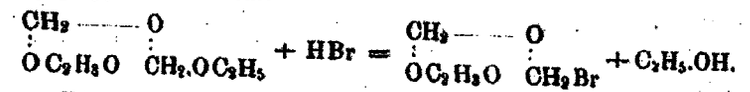
angedeutet werden.

1. Wie schon früher erwähnt, werden die Aether durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Alkali mit der grössten Leichtigkeit gespalten. Gleichzeitig wird die Acetylgruppe durch Verseifung entfernt. Die Reaction entspricht also der Gleichung:

[1]) Diese Versuche sind von Hrn. Welde durchgeführt worden.

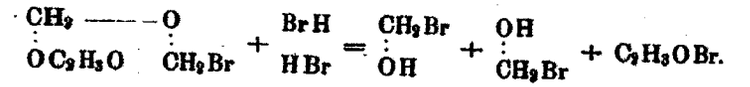


2. Bromwasserstoff ersetzt zunächst in den Aethern die Alkoxylgruppe durch Brom:



Die neuen Aether sind noch schwerer löslich als diejenigen, aus denen sie entstanden sind, und schmelzen höher. Auch sie werden durch alkoholisches Alkali in der gleichen Weise gespalten.

Die Reindarstellung dieser Verbindungen bietet in vielen Fällen Schwierigkeiten. Leitet man den Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in eine essigsaure Lösung der ursprünglichen Aether ein, so geht die Umsetzung nur sehr langsam vor sich und bleibt meist unvollkommen. Man muss daher zur Vollendung der Reaction das Gemisch einige Zeit erwärmen. Setzt man dies aber zu lange fort, oder erhitzt man zu hoch, so geht die Reaction weiter, und man erhält unter Spaltung des Aethermoleküls die betreffenden einkernigen Phenolbromide:

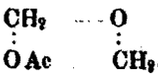


Bei der Siedetemperatur des Eisessigs vollzieht sich dieser Vorgang sehr rasch und glatt.

Es ist daher vielfach schwierig, den richtigen Punkt zu treffen, wann man mit dem Einleiten von Bromwasserstoff oder mit dem Erwärmen der Flüssigkeit aufhören muss; auch muss die zweckmässigste Temperatur in jedem Fall besonders ermittelt werden. Namentlich gilt dies für Isobutyryl- und Benzoyl-Verbindungen, die ihren Säurerest unter dem Einfluss der Bromwasserstoffsäure anscheinend leichter abspalten, als die Acetylverbindungen. Man erhält daher bei der Darstellung dieser Verbindungen leicht Präparate von etwas wechselnder Zusammensetzung, je nachdem die Einwirkung des Bromwasserstoffs etwas mehr oder weniger energisch ausgefallen ist. Dies erklärt die schwankenden und zum Theil nur annähernd stimmenden Ergebnisse der unten mitgetheilten Analysen dieser Körper.

Im Allgemeinen empfiehlt es sich, so lange zu erwärmen, bis der zuerst entstandene schwere Niederschlag sich eben wieder zu lösen beginnt, und dann sofort abzufiltriren.

Jodwasserstoff verdrängt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Alkoxylgruppe und erzeugt die Aether

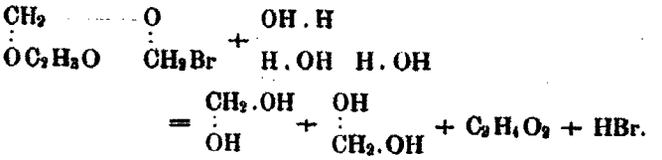


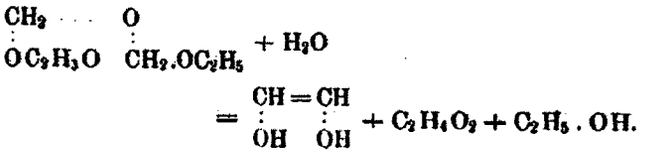
Bei Wasserbadtemperatur tritt rasch Spaltung ein unter Bildung der einkernigen Phenoljodide.

Salzsäure wirkt auch auf siedende essigsaure Lösungen der Aether nicht ein. Erst im Rohr bei höherer Temperatur findet eine Reaction statt, bei der unter Spaltung des Aethermoleküls die alkaliunlöslichen Phenolchloride entstehen.

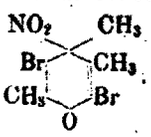
Diese Unterschiede in der Wirkungsweise der drei Halogenwasserstoffsäuren entsprechen ganz den in einer der vorhergehenden Abhandlungen mitgetheilten Beobachtungen über die Einwirkung dieser Säuren auf die Aether einkerniger bromirter Phenolalkohole.

3. Spaltung tritt gleichfalls ein, wenn man die ursprünglichen Aether oder ihre durch vorsichtige Behandlung mit Bromwasserstoff erhaltenen Umwandlungsproducte mit Eisessig, der mit 10-procentiger concentrirter Schwefelsäure versetzt ist, auf dem Wasserbade erwärmt. Je nach den Arbeitsbedingungen entstehen hierbei entweder Phenolalkohole oder die mehrfach aus Phenolbromiden erhaltenen sog. »Stilbenderivate«:

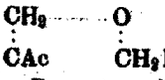
a) 

b) 

Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte auf die Aether nicht ein; erwärmt man sie aber damit, so entstehen die gleichen Nitroverbindungen, die man durch Behandlung der bromirten Phenole mit kalter Salpetersäure gewinnen kann. Beispielsweise erhält man aus den Pseudocumenolderivaten die bei 103° schmelzende Verbindung

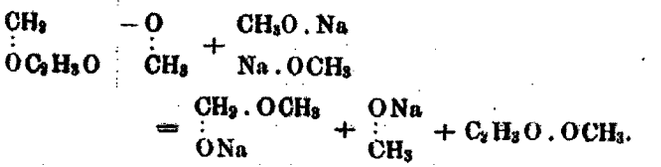


4. In den Aethern von der Formel

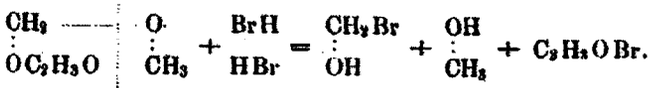


lässt sich das seitenständige Bromatom durch kurze Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig herausnehmen. Die Reductionsproducte können in gleicher Weise durch Alkalien und Säuren gespalten werden, wie die ursprünglichen Aether, doch entstehen in diesen Fällen nicht einheitliche Spaltungsproducte, sondern Gemische zweier verschiedener Substanzen; z. B.:

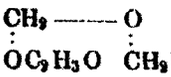
a)



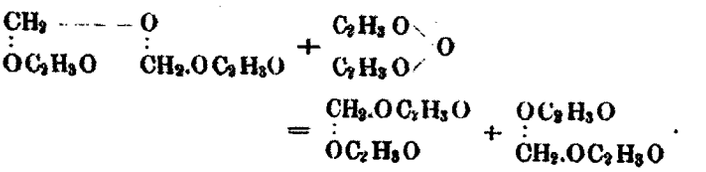
b)



5. Kocht man die Aether von der Formel



einige Zeit mit Natriumacetat in einer Lösung von Eisessig oder Essigsäureanhydrid, so wird in normaler Weise das Bromatom durch den Rest der Essigsäure ersetzt. Wird aber das Erhitzen mit Essigsäureanhydrid stundenlang fortgesetzt, dann wirkt auch das Anhydrid spaltend und bildet die Diacetylverbindungen der einkernigen Phenolalkohole:



Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass die besprochenen Aether sich ungewöhnlich leicht in ihre Componenten zerlegen lassen. Für die Spaltung durch Säuren kennen wir zahlreiche Analogiefälle bei den Alkyläthern der einkernigen, mehrfach gebromten Phenolalkohole[1]). Auffallender ist die leichte Spaltbarkeit der Aether durch alkoholisches Kali. Besonders überraschend erscheint jedoch die Thatsache, dass auch ein Körper wie Essigsäureanhydrid die Spaltung hervorzurufen vermag.

[1]) Vgl. die Abhandlung auf S. 3297 dieses Heftes.

Offenbar ist es die Anhäufung negativer Substituenten, welche die geringe Beständigkeit dieser Aether bedingt. Es liegen in dieser Richtung bereits Beobachtungen von G. Kumpf[1]) und P. Frische[2]) vor, die auf Veranlassung von Lothar Meyer den Einfluss von Nitrogruppen auf die Beständigkeit des Phenyl- und *p*-Kresyl-Benzyläthers untersucht haben. Es stellte sich dabei heraus, dass die di- und tri-nitrirten Verbindungen durch alkoholisches Kali verseift werden können, während die Stammsubstanzen und ihre Mononitroderivate nicht angegriffen werden.

Ob im vorliegenden Falle den Bromatomen allein die gleiche Wirkung zukommt, ist fraglich. Hierüber sollen Versuche mit einfacher zusammengesetzten Körpern angestellt werden, die namentlich auch feststellen sollen, ob neben der Zahl der negativen Substituenten auch ihre Stellung einen erkennbaren Einfluss auf die Beständigkeit substituirter Phenyläther ausübt.

Experimenteller Theil.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumyläthyläthers, $\begin{matrix} CH_2 & \text{———} & O \\ \vdots & & \vdots \\ OC_2H_3O & & CH_2.OC_2H_3 \end{matrix}$.

Dieser Körper ist bereits von Auwers und Sheldon[3]) durch Digestion äquimolekularer Mengen von acetylirtem Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellt worden. Schmp. 175—176°.

0.1875 g Sbst.: 0.2748 g CO_2, 0.0570 g H_2O.
0.1492 g Sbst.: 0.2149 g CO_2, 0.0502 g H_2O.
0.1730 g Sbst.: 0.2505 g CO_2, 0.0664 g H_2O.
0.1448 g Sbst.: 0.2105 g CO_2, 0.0498 g H_2O.
0.1673 g Sbst.: 0.1886 g AgBr.

$C_{22}H_{24}O_4Br_4$.

Ber.	C 39.29,	H 3.57,	Br 47.62.
Gef.	» 39.97, 39.28, 39.50, 39.65.	» 3.39, 3.74, 4.27, 3.85,	» 47.97.

Die entsprechende Mesitolverbindung kann nach den Angaben von Auwers und Allendorff (a. a. O.) in analoger Weise gewonnen werden. Um gute Ausbeuten zu erzielen, ist es nöthig, völlig wasserfreien Alkohol zu verwenden. Schmp. 217—218°. Leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig; schwer in Aether, Alkohol und Ligroïn.

0.1685 g Sbst.: 0.2414 g CO_2, 0.0503 g H_2O.

$C_{22}H_{24}O_4Br_4$.	Ber. C 39.29,	H 3.57,	Br 47.62.
	Gef. » 39.07, 39.17[4]),	» 3.32, 3.47[4]),	» 47.74[4]).

---

[1]) Ann. d. Chem. 224, 96. [2]) Ebenda 137.
[3]) Ann. d. Chem. 301, 272.
[4]) Von Hrn. Allendorff erhaltene Werthe.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids, $\begin{matrix} CH_3 & \text{———} & O \\ \vdots & & \vdots \\ OC_2H_3O & & CH_2Br \end{matrix}$.

Man löst 10 g des zuvor beschriebenen Aethyläthers in 300 ccm siedendem Eisessig und lässt die Lösung unter Umrühren auf 70—80° abkühlen, wobei ein grosser Theil der Verbindung sich in feinen Krystallen wieder abscheidet. In diese Mischung leitet man unter öfterem Umrühren 1 Stunde lang Bromwasserstoff ein und sorgt dafür, dass die Flüssigkeit stets etwa 80° warm ist. Zum Schluss erwärmt man das Ganze, das einen dichten krystallinischen Brei darstellt, noch 1—1½ Stunden, ohne weiter Bromwasserstoff einzuleiten, im bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade, lässt dann erkalten und krystallisirt den Aether aus siedendem Eisessig oder Xylol um.

Nadeln vom Schmp. 219—221°. Mässig löslich in der Hitze in den genannten Mitteln; in Alkohol sehr schwer löslich.

0.1458 g Sbst.: 0.1821 g CO_2, 0.0364 g H_2O.
0.1047 g Sbst.: 0.1376 g AgBr.
0.1900 g Sbst.: 0.2511 g AgBr.

$C_{20}H_{19}O_3Br_5$. Ber. C 33.94, H 2.69, Br 56.58.
Gef. » 34.06, » 2.77, » 55.93, 56.23.

Lässt man den Bromwasserstoff bei Wasserbadtemperatur einwirken, so verschwindet die zuerst entstandene Ausscheidung allmählich wieder und beim Erkalten fällt aus der klaren Lösung das Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 126° aus. In siedendem Eisessig verläuft diese Reaction sehr rasch.

Für die Darstellung des isomeren Mesitolderivates hat sich folgendes Verfahren als zweckmässig erwiesen: 1 g des Aethers vom Schmp. 217—218° wird mit 80 ccm Eisessig übergossen, wobei nur wenig in Lösung geht. In die Mischung leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff, bis die Flüssigkeit stark raucht, bedeckt dann das Gefäss mit einem Uhrglas und erhitzt etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, bis die anfangs gebildeten feinen Nädelchen sich eben zu lösen beginnen. Jetzt wird heiss filtrirt und der Niederschlag mit Eisessig nachgewaschen. Man erhält so ungefähr 75 pCt. der theoretischen Ausbeute an dem Bromid. Die bromwasserstoffhaltige Mutterlauge kann man zu einer neuen Darstellung verwenden.

Nadeln aus Xylol. Schmp. 254—255°.

0.1508 g Sbst.: 0.1909 g CO_2, 0.0358 g H_2O.
0.2130 g Sbst.: 0.2682 g CO_2, 0.0604 g H_2O.
0.1600 g Sbst.: 0.2099 g AgBr.
0.1186 g Sbst.: 0.1552 g AgBr.
0.1716 g Sbst.: 0.2258 g AgBr.

$C_{20}H_{19}O_3Br_5$. Ber. C 33.94, H 2.69, Br 56.58.
Gef. » 34.53, 34.34, » 2.64, 3.15, » 55.82, 55.57, 55.99.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumyljodids, $\begin{matrix} CH_3 & O \\ \vdots & \vdots \\ OC_2H_3O & CH_2J \end{matrix}$

Diese Verbindung entsteht, wenn man den entsprechenden Aethyläther mit etwa der 50-fachen Menge Eisessig übergiesst und in die Mischung, ohne zu kühlen, ungefähr 1 Stunde Jodwasserstoff einleitet. Die gebildeten Krystalle sind nach dem Waschen mit Eisessig und Trocknen im Vacuum über Natronkalk analysenrein.

Nadeln, die bei 219-221° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heissem Xylol und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Versucht man den Körper aus Xylol oder Benzol umzukrystallisiren, so macht sich leicht eine Jodabscheidung bemerkbar.

0.3760 g Sbst.: 0.1162 g AgJ.

$C_{20}H_{19}O_3Br_4J$. Ber. J 16.85. Gef. J 16.70.

Bei Wasserbadtemperatur spaltet Jodwasserstoff den Aether rasch und verwandelt ihn in das bekannte Dibrom-*p*-oxypseudocumyljodid.

Salzsäuregas wirkte im offenen Gefäss nicht auf den Aether ein; als dieser aber mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, 2 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt wurde, trat gleichfalls Spaltung ein und es entstand das bei 110° schmelzende Phenolchlorid des Dibrompseudocumenols.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylmethyläthers,

$$\begin{matrix} CH_2 & O \\ \vdots & \vdots \\ OC_2H_3O & CH_2 . OCH_3 \end{matrix}$$ [1]

Darstellung analog wie die des Aethyläthers. Der benutzte Methylalkohol muss möglichst wasserfrei sein. Feine Nadeln aus Eisessig. Schmp. 202—204°. Leicht löslich in heissem Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroïn.

0.2133 g Sbst.: 0.2418 g AgBr.
0.1805 g Sbst.: 0.2044 g AgBr.

$C_{21}H_{22}O_4Br_4$. Ber. Br 48.63. Gef. Br 48.22, 48.17.

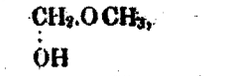
Das entsprechende Mesitolderivat krystallisirt aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmp. 220—221°. Löslichkeit wie die des Pseudocumenolderivats.

0.1419 g Sbst.: 0.1606 g AgBr.
0.1328 g Sbst.: 0.1510 g AgBr.

$C_{21}H_{22}O_4Br_4$. Ber. Br 48.63. Gef. Br 48.16, 48.39.

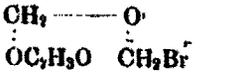
[1] Von Hrn. K. Schumann dargestellt und analysirt.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn der Methyläther des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols,



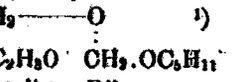
mit äquimolekularen Mengen von Natriummethylat und acetylirtem Dibrom-*p*-oxymesitylbromid einige Minuten gekocht wird.

Bromwasserstoff wandelt den Körper in den oben beschriebenen Aether,



um.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylamyläthers.



[1])

Man löst 1 Theil acetylirtes Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid in 5 Theilen Amylalkohol, lässt die äquimolekulare Menge einer 1-proc. Natriumamylatlösung hinzutropfen und erhitzt das Gemisch noch ungefähr eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisirt.

Feine Nadeln vom Schmp. 146—147°. Leicht löslich in Benzol, Xylol, Chloroform, Eisessig und Ligroïn, schwer in Alkohol.

0.2148 g Sbst.: 0.2267 g AgBr.

0.1198 g Sbst.: 0.1258 g AgBr.

$C_{25}H_{30}O_4Br_4$. Ber. Br 44.81. Gef. Br 44.91, 44.68.

Die analoge Mesitolverbindung krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in kurzen, feinen Nadeln, schmilzt bei 163—164° und besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Pseudocumenolderivat.

0.2114 g Sbst.: 0.3242 g CO_2, 0.0870 g H_2O.

0.1390 g Sbst.: 0.1474 g AgBr.

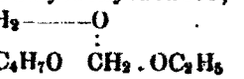
0.1369 g Sbst.: 0.1440 g AgBr.

$C_{25}H_{30}O_4Br_4$. Ber. C 42.02, H 4.20, Br 44.81.

Gef. » 41.38, » 4.57, » 45.12, 44.76.

Durch Bromwasserstoff erleidet der Aether die gleiche Umwandlung wie die entsprechende Methyl- und Aethyl-Verbindung.

Isobutyrylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumyläthyläthers,



Die Isobutyrylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids, (Ann. d. Chem. 301, 280), vom Schmp. 113° wird in möglichst wenig siedendem absolutem Alkohol gelöst und mit einem Aequivalent

[1]) Von Hrn. K. Schumann dargestellt und analysirt.

Natriumäthylat in 2-proc. alkoholischer Lösung bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene, schwere, körnige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

Weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 147—148°. In kaltem Alkohol und Ligroïn schwer löslich, leicht in heissem Alkohol und Eisessig.

0.1245 g Sbst.: 0.1344 g AgBr.
0.1540 g Sbst.: 0.1658 g AgBr.

$C_{24}H_{28}O_4Br_4$. Ber. Br 45.71. Gef. Br 45.94, 45.81.

Neben diesem Körper bildeten sich immer durch directen Austausch von Brom gegen Aethoxyl nicht unerhebliche Mengen der Isobutyrylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumyläthyläthers,

$$\begin{matrix} CH_2.OC_2H_5, \\ \vdots \\ OC_4H_7O \end{matrix}$$

die aus der Mutterlauge isolirt werden konnten.

Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 74—75°. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln.

0.1320 g Sbst.: 0.1231 g AgBr.
0.1956 g Sbst.: 0.1803 g AgBr.

$C_{15}H_{20}O_3Br_2$. Ber. Br 39.22. Gef. Br 39.68, 39.22.

Das dem zweikernigen Aether entsprechende Mesitolderivat wird in der gleichen Weise dargestellt. Recht rein, aber in weniger guter Ausbeute, bildet sich der Körper auch, wenn man das Isobutyrylderivat des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols und einem Aequivalent Natriumäthylat 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt.

Haarfeine, seidenglänzende Nädelchen aus Eisessig. Schmp. 182—183°. Leicht löslich in Benzol und heissem Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

0.1766 g Sbst.: 0.2647 g CO_2, 0.0626 g H_2O.
0.0818 g Sbst.: 0.1222 g CO_2, 0.0278 g H_2O.
0.1735 g Sbst.: 0.1865 g AgBr.
0.1785 g Sbst.: 0.1916 g AgBr.

$C_{24}H_{28}O_4Br_4$. Ber. C 41.14, H 4.00, Br 45.71.
Gef. » 40.87, 41.00, » 3.94, 3.80, » 45.75, 45.66.

Isobutyrylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids,

$$\begin{matrix} CH_2 & - & O \\ \vdots & & \vdots \\ OC_4H_7O & & CH_2Br \end{matrix}$$

Der zugehörige Aethyläther vom Schmp. 147—148° wird in Eisessig vertheilt und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur mit

Bromwasserstoff behandelt. Die dichte krystallinische Ausscheidung wird abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt.

Feine Nädelchen vom Schmp. 192—193°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in heissem Eisessig.

0.1519 g Sbst.: 0.1977 g CO_2, 0.0429 g H_2O.
0.1342 g Sbst.: 0.1722 g AgBr.

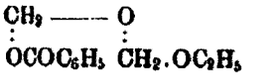
$C_{22}H_{20}O_2Br_6$. Ber. C 35.91, H 3.13, Br 54.43.
Gef. » 35.50, » 3.14, » 54.61.

Das entsprechende Mesitolderivat konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, da je nach der Intensität der Einwirkung von Brom brom-reichere oder -ärmere Producte entstanden. Der Schmelzpunkt der Präparate, die aus Benzol oder Xylol umkrystallisirt wurden, lag bei 221—223°.

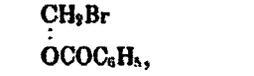
0.1416 g Sbst.: 0.1930 g CO_2, 0.0444 g H_2O.
0.1621 g Sbst.: 0.2006 g AgBr.
0.1773 g Sbst.: 02293 g AgBr.

$C_{23}H_{22}O_3Br_6$. Ber. C 35.91, H 3.13, Br 54.43.
Gef. » 37.18, » 3.48. » 52.65, 55.03.

Benzoylirter Dibrom-*p*-oxymesityläther des Dibrom-*p*-oxymesitylälhyläthers,



Zur Gewinnung dieses Körpers wurde zunächst das Mesitoltribromid durch Digestion mit Benzoylchlorid in die Benzoylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids,



verwandelt.

Glänzende, lange Nadeln aus Eisessig oder Ligroïn. Schmp. 160—161°. Leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Eisessig und Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol.

0.1503 g Sbst.: 0.1798 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2Br_3$. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.93.

Durch Digestion mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat wird die Substanz in den oben genannten zweikernigen Aether übergeführt.

Verfilzte, weisse Nadeln aus Eisessig oder Benzol. Schmp. 222—223°. Schwer löslich in den meisten organischen Mitteln.

0.2272 g Sbst.: 0.3722 g CO_2, 0.0836 g H_2O.
0.1420 g Sbst.: 0.1441 g AgBr.

$C_{21}H_{20}O_4Br_4$. Ber. C 44.14, H 3.54, Br 43.59.
Gef. » 44.67, » 4.09, » 43.18.

Benzoylirter Dibrom-*p*-oxymesityläther des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids.



Diese Verbindung entsteht, wenn man in die siedende essigsaure Lösung der vorigen kurze Zeit Bromwasserstoff einleitet.

Weisse Nädelchen aus Xylol. Schmp. 234—235°. Leicht löslich in heissem Benzol und Xylol, mässig in heissem Eisessig, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

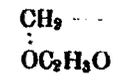
0.1868 g Sbst.: 0.2706 g CO_2, 0.0500 g H_2O.

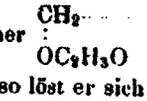
0.0971 g Sbst.: 0.1164 g AgBr.

$C_{25}H_{21}O_3Br_3$. Ber. C 39.01, H 2.73, Br 52.02.

Gef. » 39.51, » 2.97, » 51.01.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrompseudocumenols.



Suspendirt man den Aether  in siedendem Eisessig und fügt Zinkstaub hinzu, so löst er sich in wenigen Secunden auf. Man filtrirt vom überschüssigen Zink ab, lässt erkalten und krystallisirt die ausgeschiedene Masse aus Eisessig um.

Weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 204—205°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn.

0.1507 g Sbst.: 0.2090 g CO_2, 0.0408 g H_2O.

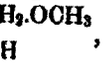
0.1848 g Sbst.: 0.2600 g CO_2, 0.0630 g H_2O.

0.1478 g Sbst.: 0.1784 g AgBr.

0.1392 g Sbst.: 0.1660 g AgBr.

$C_{20}H_{20}O_3Br_4$. Ber. C 38.22, H 3.18, Br 50.94.

Gef. » 37.83, 38.37, » 3.01, 3.79, » 51.36, 50.75.

Durch Digestion mit Natriummethylatlösung wurde der Aether rasch gespalten. Das Reactionsproduct war ein Gemisch alkalilöslicher Substanzen, das zunächst durch fractionirte Fällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung in einen bei 120—130° und einen bei 65—85° schmelzenden Antheil zerlegt wurde. Der Schmelzpunkt der ersten Fraction stieg beim Umkrystallisiren aus Eisessig auf 145°, und die Substanz erwies sich als Dibrompseudocumenol. Die andere Fraction wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt und als Dibrom-*p*-oxypseudocumylmethyläther,  , erkannt.

Auch durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine heisse essigsaure Lösung wurde der Aether gespalten. Um die zu erwartenden

Reactionsproducte, das Dibrom- und Tribrom-Derivat des Pseudocumenols von einander zu trennen, verfuhr man folgendermaassen:

Die Reactionsflüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen, die Lösung filtrirt und in der Kälte mit überschüssigem Dimethylanilin versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Condensationsproduct von Pseudocumenoltribromid und Dimethylanilin, das sich in spiessigen Krystallen ausgeschieden hatte, abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Lösung durch Kohlensäure gefällt. Der Niederschlag schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 124° und stellte das bekannte Dibrom-*p*-oxypseudocumylanilin dar.

Das benzolische Filtrat von dem Condensationsproduct wurde eingedunstet und der Rückstand mit Aether verrieben, wobei der Rest des Condensationsproductes ungelöst blieb. Dem ätherischen Filtrat wurde durch verdünnte Natronlauge das Dibrompseudocumenol entzogen, das nach dem Fällen und Umkrystallisiren aus Eisessig als solches erkannt wurde.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des acetylirten Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols,

$$\begin{matrix} CH_2 & \cdots & O \\ \vdots & & \vdots \\ OC_2H_3O & & CH_2.OC_2H_3O \end{matrix}$$

Diese Verbindung entsteht beim Kochen des Aethers, $\begin{matrix} CH_2 & \text{——} & O \\ \vdots & & \vdots \\ OC_2H_3O & & CH_2Br \end{matrix}$, mit Natriumacetat und Eisessig oder Essigsäureanhydrid.

Weisse Nadeln aus Eisessig, die gleichfalls bei 204—205° schmelzen. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn.

0.2074 g Sbst.: 0.2942 g CO_2. 0.0577 g H_2O.
0.1463 g Sbst.: 0.1606 g AgBr.
0.1876 g Sbst.: 0.1496 g AgBr.

$C_{22}H_{22}O_5Br_4$. Ber. C 38.48, H 3.21, Br 46.65.
Gef. » 38.69, » 3.09, » 46.70, 46.27.

In den Mutterlaugen dieses Körpers liess sich die Diacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols,

$$\begin{matrix} CH_2.OC_2H_3O \\ \vdots \\ OC_2H_3O \end{matrix}$$

vom Schmp. 105—106° nachweisen. Glatt entstand diese Substanz, wenn der zweikernige Aether 8 Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht wurde.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

487. L. Tschugaeff: Ueber eine neue Methode zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts der Universität Moskau.)

(Eingegangen am 20. November.)

Es ist bekanntlich eine wichtige Aufgabe der organischen Chemie, ein Verfahren aufzufinden, um von einem Alkohol zu dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff in glatter Reaction zu gelangen.

Alle Methoden, welche wir zur Zeit für die Ausführung derartiger Uebergänge besitzen, beruhen auf einer Veresterung des betreffenden Alkohols und auf nachträglicher Abspaltung eines Säuremoleküls aus dem entstandenen Ester. Diese zwei nacheinander verlaufenden Vorgänge können entweder in einer einzigen oder in zwei verschiedenen, von einander getrennten Operationen ausgeführt werden.

Wie sich aber die detaillirte Ausführung der betreffenden Methode auch gestalten mag, es sind bei allen bisher bekannten Modificationen derselben, Umlagerungen (resp. auch weitergehendere Veränderungen[1]) des primären Reactionsproductes) keineswegs ausgeschlossen. Vielmehr besitzen wir gewichtige Gründe, solche unliebsame Complicationen, welche bald während der Veresterung, bald während der nachfolgenden Spaltungsprocesse vorkommen, als eine ziemlich allgemeine Erscheinung betrachten zu müssen.

Derartige Umlagerungen sind namentlich bei der Bearbeitung labiler Verbindungen zu befürchten, und thatsächlich sind sie auf dem Gebiete der Terpenchemie besonders häufig beobachtet worden.

Von dem Gedanken geleitet, dass der Hauptübelstand sämmtlicher vorliegenden Methoden von der fast regelmässigen Anwendung energischer Agentien von meist saurer Natur herrühre, habe ich versucht, eine Reaction aufzufinden, welche verhältnissmässig leicht und in Abwesenheit solcher umlagernder Agentien verlaufen könnte. Es scheint mir dieses auch wirklich gelungen zu sein, und ich erlaube mir über die erhaltenen Resultate eine vorläufige Mittheilung zu machen.

Die neue Methode, welche einen glatten Uebergang von einem Alkohol zu dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff gestattet, beruht auf einer Spaltung, welche gewisse Xanthogenderivate bei der trocknen Destillation erleiden.

[1]) Vergl. z. B. Wischnegradsky, Ann. d. Chem. 190, 328; J. Wagner, diese Berichte 27, 1637.

Destillirt man nämlich Xanthogensäureester von der allgemeinen Formel $C_n H_{2m-1} O.CS.SR$, wo R irgend ein Alkoholradical (am leichtesten scheint die Reaction bei $R = CH_3$ zu verlaufen) bedeutet, bei gewöhnlichem oder schwach vermindertem Druck, so erfolgt in der Regel eine Zersetzung, im Wesentlichen gemäss der nachstehenden Gleichung:

$$C_n H_{2m-1} O.CS.SR = C_n H_{2m-2} + CSO + R.SH$$

Theilweise scheint auch eine Nebenreaction zu verlaufen:

$$C_n H_{2m-1} O.CS.SR = C_n H_{2m-2} + CS_2 + R.OH.$$

In beiden Reactionen entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_n H_{2m-2}$, welcher leicht durch Destillation, eventuell über metallischem Natrium, von den schwefelhaltigen Nebenproducten befreit werden kann. Die Zersetzung geschieht leicht und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Das Product wird sofort rein erhalten. Die Ausbeuten sind im Allgemeinen befriedigend.

Ein analoger Process, welcher aber wegen schlechterer Ausbeuten und schwerer Reinigung des Endproductes als Darstellungsmethode kaum in Betracht kommen dürfte, findet bei der Zersetzung der Dixanthogenverbindungen von der allgemeinen Formel

$$C_n H_{2m-1}.O.CS.S.S.CS.O.C_n H_{2m-1}$$

statt. (Letztere werden bekanntlich aus Xanthogensalzen und Jod durch Verkettung der Reste $C_n H_{2m-1}.O.CS.S$- gewonnen). Er wird der Hauptsache nach durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$C_n H_{2m-1}.O.CS_2.CS_2.O.C_n H_{2m-1} = C_n H_{2m-2} + C_n H_{2m-1}.OH + CSO + CS_2 + S.$$

Die Reinigung des Productes geschieht ebenfalls durch Destillation über metallischem Natrium.

Die eben beschriebenen Reactionen, welche in Abwesenheit irgend welcher saurer Agentien verlaufen, scheinen den von uns aufgestellten Forderungen ziemlich genau zu entsprechen. Die Möglichkeit etwaiger Umlagerungserscheinungen wäre hier also so gut wie ausgeschlossen, was in dem bisher erhaltenen Thatsachenmaterial auch wirklich Bestätigung findet. Es sollen zunächst die Ergebnisse einer Anwendung unserer Methode auf einen speciellen Fall, nämlich auf den Uebergang von Menthol zu Menthen geschildert werden. An diesem Beispiele werden ihre Vorzüge deutlich genug hervortreten.

Zur Herstellung von Menthylxanthogennatrium[1]), aus welchem sämmtliche Menthylxanthogenverbindungen leicht erhältlich sind, trägt man allmählich 16 g Natrium in eine siedende Lösung von 100 g

[1]) Dasselbe wurde zuerst durch **Bamberger** und **Lodter** (diese Berichte **23**, 213) nach einem etwas abweichenden und weniger zweckmässigen Verfahren erhalten.

Menthol in 60—70 g trocknes Toluol ein und erwärmt zuletzt noch 20 Stunden auf dem Sandbade zum ruhigen Sieden, wobei fast die theoretische Menge Natrium in Lösung geht. Man giesst alsdann die erkaltete Flüssigkeit vom überschüssigen Natrium ab, fügt etwa 250 ccm absoluten Aether hinzu und trägt etwas mehr, als die theoretische Menge Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen unter Wasserkühlung ein. Die entstandene hellbraune Lösung des Natriumsalzes wird als solche für die weitere Verarbeitung verwendet.

Der Methylester der Menthylxanthogensäure entsteht, wenn man obige Lösung in der Kälte mit der theoretischen Menge Methyljodid versetzt und nach Beendigung der ziemlich energischen Reaction noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wird Wasser zugegeben, die obere Schicht abgehoben, der Aether und das Toluol (Letzteres unter vermindertem Druck) abdestillirt und der Rückstand in ca. 100 ccm Alkohol gegossen.

Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse, welche durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas verdünntem Weingeist gereinigt wird.

Der Ester krystallisirt in schönen, farblosen, bei 39° schmelzenden Nädelchen; er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, weniger löslich in kaltem Weingeist und vollständig unlöslich in Wasser.

Bei trockner Destillation zerfällt er nach dem oben aufgestellten Schema, indem Menthen und Methylmercaptan als Hauptproducte entstehen.

Man sammelt die übergehende, gelblich gefärbte und äusserst übelriechende Flüssigkeit in einer gut gekühlten Vorlage und reinigt, nach Abtreiben der flüchtigen Bestandtheile aus dem Wasserbade, den Rückstand durch mehrmaliges Destilliren, event. auch 1—2-stündiges Kochen, über metallischem Natrium. Es hinterbleibt schliesslich ganz reines, bei 167—168° siedendes Menthen, von welchem weitaus die Hauptmenge zwischen 167—167.5° übergeht. Die Einheitlichkeit desselben geht unter Anderem auch aus der vorzüglichen Uebereinstimmung der specifischen Gewichte hervor, welche an drei verschiedenen, nach der neuen Methode dargestellten Präparaten bestimmt wurden.

Folgende Zahlen ergaben sich für D_4^{20}: 0.8131; 0.8128; 0.8136. Fast genau dieselbe Zahl wurde von Urban und Kremers[1]) für ein sorgfältig fractionirtes Menthen (aus Menthol und Kaliumbisulfat) gefunden: $D_4^{20} = 0.8134$. In einer Hinsicht unterscheidet sich aber das von mir erhaltene Menthen scharf von allen bisher erhaltenen Präparaten dieses Kohlenwasserstoffes und zwar durch sein optisches Verhalten. Nach den Angaben zahlreicher Forscher zeigen Menthene

[1]) Am. chem. Journ. 16, 395.

verschiedener Darstellung (aus *l*-Menthol) ausserordentlich wechselnde und verhältnissmässig kleine Werthe für das specifische Drehungsvermögen, nämlich von 0° bis ca. + 60°.

Nach der neuen Methode lassen sich dagegen Producte erhalten, welche nicht nur ein viel höheres, sondern auch ein fast constantes Drehungsvermögen aufweisen. Für zwei verschiedene Präparate wurden folgende Zahlen gefunden: $[\alpha]_D = +114.77°$ und $+116.06°$.

Aus dem ersteren wurde behufs näherer Charakterisirung die Nitrosylchloridverbindung nach Sicker und Kremers[1]) dargestellt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127°.

In Benzollösung (c = 3.260) zeigte sie starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +242.5°$.

Urban und Kremers[2]) haben aus einem Menthen, welches $[\alpha]_D = +32.77°$ zeigte, eine Nitrosylchloridverbindung vom Schmp. 128° und specifischen Drehungsvermögen + 13.76° erhalten.

Ein ebenfalls hochdrehendes Menthen wird auch bei der Zersetzung der Dixanthogenverbindung, $C_{10}H_{19}.O.CS_2.CS_2.O.C_{10}H_{19}$, gebildet. Letztere erhält man durch Einwirkung von Jod auf Natriummenthylxanthogenat in ätherischer Lösung als strohgelbe, ausserordentlich schön krystallisirende Substanz.

Bei trockner Destillation entstehen aus derselben Menthen und Menthol in ungefähr gleichen Mengen.

Nach mehrmaligem Rectificiren über metallischem Natrium erhält man ein bei 167—168° siedendes Menthen, welches bezüglich seiner optischen Eigenschaften dem bereits beschriebenen sehr nahe kommt. Es wurde nämlich für dasselbe die Zahl $[\alpha]_D = +111.56°$ ermittelt.

Es steht somit fest, dass die Darstellung eines hochdrehenden und höchstwahrscheinlich optisch einheitlichen Menthens, welche nach keiner der bisher üblichen Methoden gelingen wollte, durch die Einführung der Xanthogenmethode möglich geworden ist.

Demnach scheinen Umlagerungen bei den neuen Reactionen nicht aufzutreten, wenigstens soweit aus dem obigen Beispiel zu schliessen ist.

Da diese Reactionen nach einigen vorläufigen Beobachtungen auch ziemlich allgemein anwendbar sind, werden sie wohl, und namentlich in der Chemie der Terpene, manche werthvollen Dienste leisten können.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

[1]) Am. chem. Journ. 14. 291. [2]) ibid. 16, 395.

488. Martin Krüger: Ueber den Abbau des Caffeïns im Organismus des Kaninchens.

[Aus der Königl. medicinischen Klinik der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 21. November.)

Der Abbau des Caffeïns vollzieht sich beim Kaninchen in ganz anderer Weise, als beim Hunde. Während derselbe bei letzterem Thiere durch die Producte Theophyllin (1.3-Dimethylxanthin) und 3-Methylxanthin gekennzeichnet ist, sind diese Körper im Kaninchenharn nach Verfütterung von Caffeïn nicht nachzuweisen, dagegen treten auf: Paraxanthin (1.7-Dimethylxanthin), Heteroxanthin und 1-Methylxanthin, das sind dieselben methylirten Xanthine, welche auch im menschlichen Urin gefunden sind.

Aus den bisher mit Theobromin und Caffeïn angestellten Versuchen hat sich ergeben, dass beide Körper in den verschiedenen Organismen in gesetzmässiger Weise abgebaut werden: beim Hunde ist die 7-Methylgruppe beweglicher als die 3-Methylgruppe, daher entsteht aus 3.7-Dimethylxanthin (Theobromin) der Hauptmenge nach 3-Methylxanthin und aus 1.3.7-Trimethylxanthin (Caffeïn) 1.3-Dimethylxanthin (Theophyllin). Beim Kaninchen dagegen ist die 3-Methylgruppe weniger beständig als die 7-Methylgruppe, und man erhält daher aus 3.7-Dimethylxanthin 7-Methylxanthin und aus 1.3.7-Trimethylxanthin 1.7-Dimethylxanthin (Paraxanthin).

12 g Caffeïn wurden in der Zeit vom 20. September bis 12. October an Kaninchen in täglichen Dosen von 0.1 g verabreicht. Die Nahrung der Thiere bestand aus Haferschrot und Kohl. Der gesammelte Harn wurde in der von Krüger und Schmidt [1]) angegebenen Weise verarbeitet. Das von Harnsäure befreite Gemisch der freien Basen wurde zur Abscheidung etwa vorhandenen 3-Methylxanthins mit Barytwasser aufgekocht. Es gelang jedoch nicht, durch Umsetzen des Niederschlages mit Ammoniumcarbonat auch nur eine Spur der genannten Base zu erhalten; die Fällung enthielt nur Baryum-

Das Filtrat vom Barytn... ·rschlage wurde durch Ammoniumcarbonat vom überschüssigen Barythydrat befreit und eingedampft.

Zur Trennung des Paraxanthins vom Heteroxanthin wurde der Rückstand mit wenigen Cubikcentimetern heissen Wassers digerirt und dann mit 96-proc. Alkohol versetzt. Filtrat A und Niederschlag B wurden getrennt untersucht.

Filtrat A.

Das Filtrat A schied beim Eindampfen auf ein geringes Volumen einen Theil des Paraxanthins in makroskopischen, glänzenden Krystallen aus, der Rest wurde durch Lösen des Rückstandes der Mutter-

[1]) Diese Berichte 32, 2631.

lauge in 10-proc. Natronlauge als Natriumsalz gewonnen und mit dem ersten Theil vereinigt. Die Gesammtmenge wurde in Wasser gelöst unter Zugabe von Essigsäure bis zur sauren Rection; beim Erkalten der Lösung wurde das Paraxanthin in seideglänzenden, dem Caffeïn ähnlichen Nadeln erhalten. Es gab, mit 3.3-proc. Natronlauge behandelt, ein in makroskopischen Krystallen sich ausscheidendes Natriumsalz und zeigte die von G. Salomon[1]) angegebene mikroskopische Reaction.

0.1105 g Sbst.: nach Kjeldahl 24.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_7H_8N_4O_2$. Ber. N 31.11. Gef. N 31.17.

Die im Filtrate vom Paraxanthin-Natrium noch enthaltenen Basen wurden durch Kupfersulfat und Natriumbisulfit ausgefällt und, wie unten angegeben, behandelt.

Niederschlag B.

Der aus der wässrigen Lösung durch Alkohol erhaltene Niederschlag wurde gleichfalls in 10-proc. Natronlauge gelöst. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich ein in glasglänzenden Säulen krystallisirendes Natriumsalz ausgeschieden. In wenig Wasser gelöst, schied es auf Zusatz von Essigsäure die mikroskopischen Rosetten des Heteroxanthins aus.

0.0565 g Sbst.: nach Kjeldahl 13.55 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. N 33.73. Gef. N 33.58.

Aus der Mutterlauge vom Heteroxanthin-Natrium wurde der Rest der Basen durch Kupfersulfat und Natriumbisulfit ausgefällt und mit dem entsprechenden Niederschlage aus »Filtrat A« vereinigt. Die isolirten Basen wurden dann mit 15 ccm Salpetersäure (20 ccm concentrirte Salpetersäure auf 100 ccm verdünnt) digerirt, worin sie sich leicht lösten. Selbst nach 48-stündigem Stehen im Eisschrank hatte sich kein Niederschlag gebildet. Xanthin war daher nicht vorhanden. Die mit 40 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.1 verdünnte und erwärmte Lösung schied auf Zusatz von Silbernitrat allmählich ein Doppelsalz aus, welches sich durch seine Krystallform, mikroskopische Rosetten feiner Nädelchen, als 1-Methylxanthin-Silbernitrat zu erkennen gab. Die in Freiheit gesetzte Base wurde zur Analyse aus Wasser umkrystallisirt.

0.1050 g Sbst.: nach Kjeldahl 25.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure.

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. N 33.73. Gef. N 33.46.

Die concentrirte Lösung der Verbindung in 10-proc. Salpetersäure erstarrte zu einem Brei mikroskopischer Prismen.

[1]) Virchow's Arch. 125, 554.

489. O. Wallach: Zur Geschichte des Methylcyclohexanons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 21. November.)

Kürzlich hat Hr. A. Klages in diesen Berichten eine Mittheilung über Methylcyclohexanon veröffentlicht[1]), zu der ich mir einige Bemerkungen erlauben möchte, da die Untersuchung der von mir vor wenigen Jahren entdeckten Verbindung inzwischen im hiesigen Laboratorium nach den verschiedensten Seiten fortgeführt ist.

Für die Gewinnung des Ketons sind von mir bisher zwei Wege angegeben worden[2]): 1. Spaltung des Pulegons durch Ameisensäure; 2. Spaltung des Pulegons durch Wasser im Autoclaven. Nur den letzten Weg habe ich s. Z. als »für die Darstellung des Methylhexanons in grösserem Maassstabe geeignet« bezeichnet. Wasserfreie Ameisensäure, so gute Dienste sie auch für manche Umsetzungen leistet, ist viel zu theuer, um für kiloweise Darstellung von Methylcyclohexanon in Betracht zu kommen, zumal wenn man bei Anwendung von Wasser und einem Autoclaven (wie er wohl heut jedem Laboratorium zu Gebote steht) den Zweck ebenso gut oder besser erreichen kann. Ich habe auf eine weitere Ausarbeitung der ersten Methode daher keinen Werth gelegt, um so weniger, als festgestellt werden konnte, dass Mineralsäuren die Spaltung des Pulegons auch schnell bewirken, wie a priori vorauszusagen war. Wenn ich auf die Aufspaltung mit Mineralsäuren nicht besonders eingegangen bin, so ist es darin begründet, dass Methylcyclohexanon bei Gegenwart von Mineralsäuren leicht Condensation zu dem bicyclischen Keton $C_{14}H_{22}O$ erleidet[3]). Zum Beispiel verwandelt sich Methylcyclohexanon schon beim blossen Schütteln mit concentrirter, wässriger Salzsäure so leicht in die schön krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{23}O.HCl$, dass diese Reaction zur Identificirung des Methylcyclohexanons dienen kann.

Unter ähnlichen Bedingungen zeigen beiläufig auch andere cyclische Ketone Selbstcondensation, wie ich in einigen vorläufigen Mittheilungen dargethan habe[4]). Wenn man daher, wie auch empfohlen worden ist, concentrirte Schwefelsäure zur Aufspaltung des Pulegons benutzt, so hat man sich jedenfalls vor zu langer Einwirkung der Säure zu hüten, da sonst Verluste in Folge von Selbstcondensation des Methylcyclo-

---

[1]) Diese Berichte 32, 2564. [2]) Ann. d. Chem. 289, 333, 340.

[3]) Diese Berichte 29, 1595, 2966. Noch nicht ausführlicher veröffentlichte Untersuchungen über das bicyclische Keton finden sich u. A. in der Dissertation von J. Th. Dorrance, Göttingen 1897. Das Oxim dieses Ketons, $C_{14}H_{22}:N.OH$, schmilzt bei 152° und nicht bei 120°, wie diese Berichte 29, 1596 in Folge eines Druckfehlers angegeben ist.

[4]) Diese Berichte 29, 2963, 30, 1004.

hexanons unvermeidlich sind. Für die Praxis dürfte letzteres Verfahren aber immer noch den Vorzug vor Anwendung der von Hrn. Klages von Neuem empfohlenen Ameisensäure verdienen.

Was die Eigenschaften des Methylcyclohexanons betrifft, so möchte ich übrigens bei der Gelegenheit besonders betonen, dass ich gegenüber dem Befund von Tiemann und Schmidt[1]), welche für reines Methylcyclohexanon den Sdp. 164° angeben, auf das Bestimmteste an meiner Angabe festhalten muss, dass reines Methylcyclohexanon bei 169° siedet. Es ist das sowohl für Präparate, welche durch die Natriumbisulfit-Verbindung gereinigt, als auch für solche, die aus dem Semicarbazon regenerirt waren, stets übereinstimmend von mir beobachtet worden. Selbstverständlich beziehen sich meine Angaben des Siedepunkts, wie immer, wenn nicht das Gegentheil ausdrücklich bemerkt ist, auf den corrigirten Siedepunkt (Thermometer ganz im Dampf).

Hr. Klages hat ferner den Abbau des Methylcyclohexanons in Angriff genommen, um, wie er sagt, die Stellung der Ketongruppe zum Methyl festzustellen. Der Beweis für die Constitution des Methylcyclohexanons ist im hiesigen Laboratorium aber längst mit Sicherheit geführt und zwar auf zwei Wegen, von denen der Eine mit dem von Hrn. Klages eingeschlagenen übereinstimmt.

Der erste Beweis liegt in der Ueberführbarkeit des Methylcyclohexanons (und übrigens auch schon des Pulegons) in β-Methyladipinsäure durch Oxydation. In meiner ersten, kurzen Mittheilung über die als Oxydationsproduct aus Methylcyclohexanon gewonnene Säure habe ich allerdings schon angegeben[2]), dass der Schmelzpunkt der Säure etwas zu niedrig für β-Methyladipinsäure gefunden wird[3]). Daher habe ich s. Z. Hrn. Stockhardt veranlasst[4]) die Anwesenheit der Säure in folgender Weise festzustellen. Das Calciumsalz der Säure aus Methylcyclohexanon wurde destillirt und dabei ein Keton $C_8H_{10}O$ vom Sdp. 141—143° erhalten. Durch Ueberführung in die bei 149—150° schmelzende Dibenzyliden-Verbindung[5]) wurde das Keton dann mit β-Methylcyclopentanon sicher identificirt. Ausserdem wurde aber auch noch das Anilid der Säure bereitet und der Schmelzpunkt bei 198° gefunden, wie ihn Barbier für das Dianilid der β-Methyladipinsäure angiebt.

---

[1]) Diese Berichte 30, 22. [2]) Ann. d. Chem. 289, 345.

[3]) Die Reinigungsmethode für β-Methyladipinsäure durch das Kupfersalz war derzeit noch nicht bekannt, obensowenig dass die Säure in verschieden schmelzenden Modificationen auftritt. [Vgl. Tiemann und Schmidt, diese Berichte 29, 909, 923].

[4]) Siehe dessen Inaug.-Dissert. Göttingen 1896, S. 42.

[5]) Diese Berichte 29, 1601.

Der zweite, von uns eingeschlagene Weg war der des Abbaus des Methylcyclohexanons zu Kresol, bezw. seine Ueberführung in ein Bromkresol. Diesbezüglich begnüge ich mich vorläufig, aus der citirten Dissertation der Hrn. Stockhardt[1]) folgende Thesen herzusetzen:

»1. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Keton (Methylhexanon) entsteht ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{23}BrO$. Derselbe bildet sich durch Condensation von 2 Mol. $C_7H_{12}O$ unter Wasseraustritt und Anlagerung von Bromwasserstoff an das Condensationsproduct. Neben dieser Reaction scheint sich ein bromfreies Kresol zu bilden.

2. 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Methylhexanon führen dasselbe in flüssiges Tribromid über von der Zusammensetzung $C_7H_9Br_3O$.

3. Das Tribromid, $C_7H_9Br_3O$, geht nach einigen Stehen beim Behandeln mit Natronlauge in ein gebromtes Kresol, C_7H_7BrO, über«.

Nachdem seine Beziehungen zum *m*-Kresol hier ganz sicher gestellt waren, habe ich das Methylcyclohexanol auch gelegentlich als »Hexahydro-*m*-Kresol« bezeichnet[2]).

Die Reaction zwischen Brom und Methylcyclohexanon — die wir sowohl in Eisessig-Lösung als auch, wie Klages, in Chloroform-Lösung vollzogen haben — verläuft durchaus nicht so einfach, wie es nach den Angaben von Hrn. Klages scheinen könnte. Neben (zum Theil krystallinischen) Bromsubstitutionsproducten, die sich isoliren und dann durch Bromwasserstoffabspaltung in Kresol, bezw. Bromkresol überführen lassen, entstehen auch Condensationsproducte (die Verbindung $C_{14}H_{23}O.BrH$) und die Augen stark angreifende Substanzen, die bis jetzt nicht näher untersucht sind, die aber wahrscheinlich Brom in der Seitenkette tragen.

Wenn eine Reihe mit Methylcyclohexanon im hiesigen Laboratorium ausgeführter Versuche noch nicht ausführlich beschrieben wurden, so hat das seine Ursache darin, dass ich bestrebt bin, die Arbeitsresultate thunlichst in zusammenhängenden Mittheilungen niederzulegen. Ein, wie ich glaube, im Interesse unserer Wissenschaft liegendes Verfahren, das beizubehalten allerdings immer schwieriger wird, wenn die früher als selbstverständlich geltende Rücksicht nicht mehr geübt wird, dass Forscher, welche sich mit den in anderen Laboratorien neu aufgefundenen Substanzen beschäftigen wollen, den ersten Bearbeiter davon wenigstens benachrichtigen.

So ist u. A. auch die von Hrn. Klages studirte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylcyclohexanon im vorigen Semester

[1]) l. c. S. 51.

[2]) Diese Berichte 29, 2961.

hier von Hrn. P. Rössler mit demselben Resultat in Angriff genommen und das Tetrahydromonochlortoluol etwas näher untersucht worden. Als sehr bemerkenswerth ergab sich dabei die feste Bindung des Chlors in jenem Körper.

---

490. T. Hirn: Ueber eine Synthese des Picens.

(Eingegangen am 23. November.)

Dass das Picen das Phenanthren der Naphtalinreihe sei, wurde schon von Graebe und Walter[1]) vermuthet. Später wurde dies von Bamberger und Chattaway[2]) bestätigt, die ausserdem bewiesen haben, dass Picen eine β-β-Bindung zwischen den Naphtalinkernen hat. Die Lage der Dimethinbrücke blieb indessen unbestimmt, sodass man dem Picen folgende drei Formeln hat zutheilen können:



obwohl die letztgenannten Verfasser unter Berücksichtigung der allgemeinen Abneigung des Naphtalins gegen die Bildung von $\beta_1\beta_2$-Derivaten die erste Formel als die wahrscheinlichste betrachteten. Auch die einzige Synthese des Picens, die bisher gemacht worden ist[3]), lässt nichts davon vermuthen.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die erste der drei Formeln richtig ist, habe ich das durch eine Synthese zu beweisen gesucht. Es zeigte sich auch, dass das Picen sich ganz in analoger Weise aus α-Dinaphtostilben darstellen lässt, wie das Phenanthren aus Stilben.

Das Rohmaterial für diese Untersuchung, α-Dinaphtostilben, wurde nach der Methode von Elbs[4]) erhalten, also durch 15—18-stündiges Kochen von 1.1-α-Dinaphtyltrichloräthan mit Alkohol und Zinkstaub. Es entsteht ausser α-Dinaphtostilben auch α-α-Dinaphtyl-

---

[1]) Diese Berichte 14, 175. [2]) Ann. d. Chem. 284, 52.
[3]) Lespieau, Bull. soc. chim. [3] 6, 238.
[4]) Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 56.

äthan. Die erste Substanz wurde mit Pikrinsäure in Form von beinahe reinem α-Dinaphtostilbenpikrat aus der Mischung abgeschieden. Der durch Zersetzen des Pikrats erhaltene Kohlenwasserstoff wurde 1—2-mal umkrystallisirt, bevor derselbe für die Synthese verwendet wurde. Die Operation wurde auf folgende Weise ausgeführt. 15.3 g α-Dinaphtostilben wurden in ein Verbrennungsrohr eingeführt; das eine Ende zugeschmolzen und das andere etwas nach unten gebogen, um das Destillat in einen als Vorlage dienenden Kolben zu leiten. Das Rohr wurde dann mit Glasscherben gefüllt und in einem Verbrennungsofen in geneigter Stellung so aufgestellt, dass die Substanz sich in dem unteren Ende befand. Nachdem der mit Glasscherben gefüllte Theil bis zur deutlichen Rothgluth erhitzt war, wurde auch die Substanz allmählich erhitzt, bis Alles überdestillirt war. In der Vorlage sammelte sich eine dunkelbraune dickflüssige Masse, deren Gewicht 12.3 g betrug.

Das Rohdestillat wurde mit heissem Benzol auf ein Filter gespült und mehrere Male damit extrahirt. Es blieb ein hellbrauner unlöslicher Rückstand zurück, welcher 1.4 g wog. Nach 2—3-maligem Umkrystallisiren aus kochendem Xylol erhielt ich die Substanz in perlmutterglänzenden Blättern von nur schwach röthlicher Farbe, und die Schmelzpunktbestimmung, die in einem Bad von Wood's Legirung ausgeführt wurde, gab einen Schmelzpunkt von 350° (uncorr.). In diesem Reinheitszustand zeigte die Substanz in Xyllösung eine deutliche roth-grüne Fluorescenz. Um die Substanz weiter zu reinigen, wurde dieselbe fractionirt sublimirt, das zuletzt Uebergegangene war eine schneeweisse Masse, die durch Krystallisiren aus Xylol eine farblose, blättrige, violetschillernde Substanz lieferte. In festem Zustand hatte sie genau das Aussehen von Perlmutter, wie auch das reine Picen von Chattaway beschrieben worden ist. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen zeigte das von mir dargestellte Picen dagegen in Xyllösung keine Fluorescenz. Aus diesem Lösungsmittel erhielt ich durchsichtige Krystalle, prismatische Platten von rhombischem Aussehen, welche bisweilen zwillingsartig ausgebildet waren. In heisser concentrirter Schwefelsäure löste die Substanz sich mit grüner Farbe.

0.1619 g Sbst.: 0.5647 g CO_2, 0.0756 g H_2O.
0.1427 g Sbst.: 0.4979 g CO_2, 0.0676 g H_2O.
0.2418 g Sbst.[1]): 0.1105 g H_2O.

$C_{22}H_{14}$. Ber. C 94.95, H 5.05.
Gef. » 95.13, 95.16, » 5.32, 5.24, 5.08.

Ein Theil der Substanz wurde bromirt. Der Verlauf der Reaction stimmte mit dem Entstehen von Dibrompicen ganz überein. Nach

[1]) Die C-Bestimmung ist verunglückt.

dem Umkrystallisiren aus Xylol bestand das Product aus feinen haarförmigen Krystallen, die papierähnlich zusammengefilzt waren und einen Schmelzpunkt von 293—294° (uncorr.) hatten.

0.0947 g Sbst.: 0.0804 g AgBr.

$C_{22}H_{12}Br_2$. Ber. Br 36.70 Gef. Br 36.22.

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.

---

491. H. Palomaa: Zur Darstellung des Aethyldichloramins.

(Eingegangen am 27. November.)

Aethyldichloramin, $CH_3.CH_2.NCl_2$, wurde zuerst von Wurtz [1]) durch Einleiten von Chlor in wässrige Aethylaminlösung dargestellt. Er fand dabei, wie auch später Wilm [2]), dass die so erhaltene ölige Flüssigkeit sich unter Ausscheidung von Krystallen zersetzt. Leichter entsteht das Aethyldichloramin, wie Tscherniak [3]) zeigte, durch Destillation von salzsaurem Aethylamin mit Chlorkalklösung. Er charakterisirte es als Oel vom Siedepunkte 88—89°, welches sich unter Wasser aufbewahren lässt. Köhler [4]) beobachtete indessen, dass die nämliche Substanz, nach dieser Methode dargestellt, bei längerem Aufbewahren in mehrere Producte zerfällt. Nach einer späteren Publication Tscherniak's [5]) lässt sich nur das völlig reine Aethyldichloramin unter Wasser unzersetzt aufbewahren, wogegen die zersetzende Wirkung des Wassers noch ferner von Selivanow [6]) bestätigt wurde.

Ich habe das Aethyldichloramin mehrere Male nach der Tscherniak'schen Methode dargestellt und zwar in der Weise, dass Chlorkalk mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, salzsaures Aethylamin zugegeben, dann destillirt und weiter nach Tcherniak gereinigt wurde. Die mehrmals fractionirte, reine Substanz, ebenso wie die in nicht unerheblichen Mengen entstehenden, niedriger siedenden Nebenfractionen, fangen indess nach kurzer Zeit, sowohl trocken als mit Wasser aufbewahrt, an, sich zu zersetzen. Statt breiigen Chlorkalk anzuwenden, habe ich dann auf trocknen Chlorkalk eine concentrirte Lösung von salzsaurem Aethylamin einwirken lassen und bin dann, wie vorher angegeben, verfahren. Schon beim ersten Fractioniren ging Alles zwischen 85° und 90° über, weshalb eine Fractionirung überhaupt unnöthig ist, da nach Tscherniak [7]) eine bei 86—90° sie-

[1]) Compt. rend. 11, 180.
[2]) Diese Berichte 3, 427.
[3]) Diese Berichte 9, 146.
[4]) Diese Berichte 12, 1870.
[5]) Diese Berichte 12, 2129.
[6]) Diese Berichte 25, 3621.
[7]) Diese Berichte 9, 147.

dende Fraction als rein anzusehen ist. Es zeigte sich weiter, dass die Ausbeute eine sehr gute war (aus 100 g Aethylaminchlorhydrat 105 g Aethyldichloramin vom Siedepunkte 85—90°), und dass das erhaltene, nicht fractionirte Product sich unter Wasser ohne Zersetzung aufbewahren lässt, was nach Tscherniak nur bei der vollkommen reinen Substanz der Fall ist. Wenigstens habe ich keine Ausscheidung der die Zersetzung anzeigenden Krystalle bei einer Substanzmenge von 70 g, welche unter einer kleinen Schicht Wasser ca. 1½ Jahr im diffusen Licht gestanden hat, wahrgenommen. Im directen Sonnenlicht wird dagegen eine Probe der Flüssigkeit nach einiger Zeit trübe.

Das 1½ Jahr aufbewahrte klare Oel wurde vom oben befindlichen, schwach sauer reagirenden Wasser separirt, wie vorher gereinigt, und dann fractionirt. Es ging beim ersten Fractioniren Alles zwischen 85—91° über; der grösste Theil siedete zwischen 87—89°. Eine Chlorbestimmung nach Carius mit letztgenannter Fraction zeigte, dass diese aus reinem Aethyldichloramin bestand.

0.1152 g Sbst.: 0.2907 g AgCl.

$C_2H_5NCl_2$. Ber. Cl 62.20. Gef. Cl 62.39.

Helsingfors (Finland), Chemisches Laboratorium der Universität.

---

492. H. du Bois und Otto Liebknecht: Molekulare Susceptibilität der Salze seltener Erden.

(Eingegangen am 13. November.)

Vorliegende Arbeit wurde im Anschluss an ausgedehntere Untersuchungen der molekularen Susceptibilität paramagnetischer Salze ausgeführt, die hauptsächlich eine genaue Bestimmung jener Grösse für die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate und Nitrate der Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer bezweckten. Aus Gründen persönlicher Art verzögerte sich die Publication der ersten Arbeit derart, dass wenn auch ungern, zu einer Veröffentlichung der zweiten Mittheilung[1]) an erster Stelle geschritten werden musste.

Im Folgenden handelt es sich um die molekulare Susceptibilität der Chloride von Yttrium, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium,

[1]) Eine vorläufige Mittheilung über erstere Arbeit findet sich in den »Verhandlungen der deutschen physikal. Gesellsch«. I. Jahrg. No. 10 S. 170: Molekulare Susceptibilitätparamagnetischer Salze von A. P. Wills und O. Liebknecht. Der stark paramagnetische Charakter der Salze von Yttrium, Cer, Praseodym, Neodym und Erbium wurde dort betont.

Gadolinium, Erbium, und Ytterbium, sowie des Cerbromids und Neodymnitrats.

Während der Ferien hat sich der Eine von uns mit Hrn. P. T. Cleve in Upsala in Verbindung gesetzt, dessen liebenswürdigem Entgegenkommen wir es verdanken, dass wir heute über Messungen berichten, die mit den reinsten Präparaten von Yttrium, Samarium, Gadolinium, Erbium und Ytterbium angestellt wurden. Cer- und Neodym-Präparate wurden uns von Hrn. Geheimrath Prof. E. Fischer aus der Schottländer'schen Sammlung freundlichst zur Verfügung gestellt, während wir das Praseodympräparat Hrn. Carl von Scheele-Upsala verdanken.

Da die Menge des verfügbaren Materials der von P. T. Cleve erhaltenen Präparate (Oxyde, Sulfate oder Oxalate obiger Metalle) ungefähr nur je 1 g betrug, kam uns die Methode der unmagnetischen Lösungen[1]) sehr zu statten, welche die rascheste und genaueste Messung bei Benutzung sehr geringer Substanzmengen gestattet. Wir haben zu dem Zweck den in der in nächster Zeit erscheinenden längeren Mittheilung beschriebenen Apparat noch wesentlich verkleinert, sodass wir schon mit 2 g Lösung operiren konnten. Die unmagnetischen Lösungen wurden stets bei 18° gegen Leuchtgas abgeglichen. Wir haben geglaubt, uns im Allgemeinen mit der Bestimmung der molekularen Susceptibilität der Chloride begnügen zu können.

Zur Untersuchung gelangten:

Name des Metalls	Symbol	Atomgewicht O = 16	Dargestellt von:
1. Yttrium	Y	89.0	P. T. Cleve-Upsala
2. Cerium	Ce	140.0	Schottländer †
3. Praseodym	Pr	140.4	C. v. Scheele-Upsala
4. Neodym	Nd	143.6	Schottländer
5. Samarium	Sa	150	P. T. Cleve-Upsala
6. Gadolinium	Gd	156	Benedicks-Upsala
7. Erbium	Er	166	P. T. Cleve-Upsala
8. Ytterbium	Yb	173	Frl. Cleve-Stockholm

[1]) H. du Bois. Wied. Ann. 35, 167 (1888); 65, 38, 1898). Das Prinzip ist folgendes: Man neutralisirt den Diamagnetismus des Wassers durch Auflösen paramagnetischer Salze. Man bringt zu dem Zweck die zu untersuchende Flüssigkeit in ein fast wagerechtes Capillarrohr, dessen Meniskus man zwischen die Pole eines Ringelektromagneten einstellt. Erregt man den Elektromagneten, so geht der Meniskus vorwärts oder rückwärts, je nachdem die Lösung para- oder diamagnetisch ist. Bei Neutralität der Lösung bleibt der sehr empfindliche Meniskus, ohne Veränderung zu erleiden, stehen.

Thulium und Holmium sind bisher nur in concentrirten Mutterlaugen vorhanden; von der Untersuchung dieses Materials wurde daher abgesehen. Im Uebrigen enthalten wir uns jeder kritischen Beurtheilung der Reinheit des angewandten Materials, sowie der bekanntlich vielfach discutirten Frage, ob einige der angeblichen Elemente aus verschiedenen anderen zusammengesetzt sind[1]).

Die molekulare Susceptibilität ergiebt sich in einfacher Weise aus der Gleichung:

$$i_m = -m \cdot \frac{M_w}{M_s} \cdot x,$$

wo m das Molekulargewicht, $\frac{M_w}{M_s}$ das Massenverhältniss von Wasser und Salz in der unmagnetischen Lösung bedeutet. Mit x ist die specifische Susceptibilität des Wassers bei 18° provisorisch bezeichnet, da diese Grösse nicht mit der Genauigkeit bekannt ist, welche unseren Messungen entspräche.

In folgender Tabelle geben wir nun die Resultate unserer Messungen. In der vorletzten Spalte sind wegen der Unsicherheit der Constanten x die relativen Werthe $\frac{i_m}{x}$ verzeichnet, die von x unabhängig sind; in der letzten Spalte befinden sich die absoluten Werthe i_m unter Annahme von $x = -0.75 \cdot 10^{-6}$.

Name des Salzes	Formel	Atomgewicht O = 16	Molekulargew. m	$\frac{M_w}{M_s}$	$-\frac{i_m}{x}$	i_m
1. Yttriumchlorid . .	YCl_3	89.0	195.35	1.41	276	0.00021
2. Ceriumchlorid . . .	$CeCl_3$	140.0	246.35	13.197	3250	0.00248
Ceriumbromid . . .	$CeBr_3$	140.0	379.88	8.4398	3210	0.00240
3. Praseodymchlorid .	$PrCl_3$	140.4	246.75	17.72	4370	0.00328
4. Neodymchlorid . .	$NdCl_3$	143.6	249.95	27.995	7000	0.00525
Neodymnitrat . . .	$Nd(NO_3)_3$	143.6	329.72	20.98	6920	0.00519
5. Samariumchlorid .	$SaCl_3$	150	256.35	60.52	15510	0.01164
6. Gadoliniumchlorid	$GdCl_3$	156	262.35	130.24	34170	0.02563
7. Erbiumchlorid . . .	$ErCl_3$	166	272.35	179.59	48910	0.03668
8. Ytterbiumchlorid .	$YbCl_3$	173	279.35	33.95	9480	0.00711

Beim Yttriumchlorid war die unmagnetische Lösung nahezu gesättigt und schwerflüssig; die Messung wurde deshalb in einem

[1]) Vergleiche W. Muthmann und L. Stützel: Beiträge zur Spectralanalyse von Neodym und Praseodym. Diese Ber. 32, 2653 (1899). Das Cer aus der Schottländer'schen Sammlung ist etwas lanthanhaltig, während das Neodym mit ungefähr 2 pCt. Praseodym verunreinigt ist.

weiteren, schwach geknickten Rohre[1]) vorgenommen und steht an Genauigkeit hinter den übrigen Messungen zurück[2]).

Aus der Tabelle geht der starke Paramagnetismus der untersuchten seltenen Erden hervor, und zwar steigt der Paramagnetismus, wie aus der Tabelle sofort ersichtlich, allmählich vom Yttrium bis zu den sehr hohen Zahlen für Gadolinium und Erbium und fällt jäh auf das Ytterbium ab.

Ein derartiges Ansteigen zu einem Maximum und Heruntergehen auf einen Minimalwerth zeigt sich auch bei den in der nächsten Arbeit zu veröffentlichenden Zahlen für den Paramagnetismus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu. Nur steigen hier die Zahlen rasch zu einem Maximum empor, das sich beim Mn und Fe befindet, um dann langsamer bis zum Kupfer abzufallen. Auffällig ist, dass der Paramagnetismus des Kobalts grösser ist, als der des Nickels, während doch allgemein als feststehend gilt, dass das Atomgewicht des Nickels kleiner ist, als das des Kobalts[3]). Es würde also die Reihenfolge der Elemente in der Anordnung nach dem Atomgewicht und nach dem Paramagnetismus an dieser Stelle nicht übereinstimmen.

Es ist aber offenbar, dass der grössere Paramagnetismus des Kobalts, wodurch es dem Mn und Fe näher gerückt ist, seinen chemischen Eigenschaften vollständig entspricht, in denen es ja dem Mangan und besonders Eisen viel ähnlicher ist, als das Nickel. Vielleicht ergeben neuere Atomgewichtsbestimmungen doch noch das grössere Atomgewicht für Nickel.

[1]) Methode der Toepler'schen Drucklibelle: Toepler und Hennig: Wied. Ann. 34, 790 (1888).

[2]) Ueber die Analyse sei Folgendes mitgetheilt: Cer, Neodym und Praseodym wurden aus neutraler Lösung mit Ammoniumoxalat gefällt. Cer wurde durch anhaltendes Glühen auf dem Gebläse in CeO_2 übergeführt und gewogen. Das in reinem Zustande hellblaue, durch Glühen unveränderliche Nd_2O_3 war durch beigemengtes (s. o.) dunkelbraunes PrO_2 grau gefärbt und musste im Wasserstoffstrom geglüht werden, um PrO_2 in Pr_2O_3 überzuführen, wobei die blaue Farbe wieder hervortritt, da sie durch das hellgrüne Pr_2O_3 nicht mehr verdeckt wird. Praseodymoxalat, das sich beim Glühen zum grössten Theil in PrO_2 verwandelt, wurde andauernd auf dem Gebläse im Wasserstoffstrom geglüht, um PrO_2 in Pr_2O_3 überzuführen, was jedoch niemals vollständig gelang. Die hierdurch entstandenen Analysenfehler sind aber sehr unbedeutend. Die übrigen Erden wurden mit Ammoniak gefällt und als Sesquioxyde bestimmt. Hrn. Carl v. Scheele, der uns bei den Analysen mit seinem Rathe in liebenswürdigster Weise unterstützte, sagen wir unsern besten Dank.

[3]) Vergl. die neuesten Atomgewichtsbestimmungen des Kobalts durch Theodore William Richards und Gregory Paul Baxter: Z. anorg. Chem. 16, 362; 21, 251; 22, 221. Ferner Stefan Meyer: Wied. Ann. 69, 263.

Die Existenz zweier wohl ausgeprägter paramagnetischer Gruppen mit zusammen mindestens 14 Gliedern dürfte nunmehr zweifellos feststehen. Das Verhalten anderer Gruppen bezw. Elemente kann erst durch sorgfältige systematische magneto-chemische Untersuchungen festgestellt werden. Die vielen, seit Faraday's Zeiten in der Litteratur auftauchenden Einzelangaben sind mit grosser Vorsicht aufzunehmen, da die Anwesenheit unmessbarer Eisenspuren bekanntlich die Eigenschaften der Metalle gänzlich verändern kann. Neuere Erfahrungen mit dielektrischen Körpern und bei der Herstellung von Galvanometern mit Spulengehängen haben dies wiederholt bestätigt.

Der Paramagnetismus des Cers war zwar längst bekannt, indessen dürften doch nur sehr unreine Präparate quantitativ untersucht worden sein. Die früher für paramagnetisch gehaltenen Lanthanverbindungen sind in reinem Zustande nicht paramagnetisch, wie der Diamagnetismus eines Schottländer'schen Lanthansulfates beweist.

Wir bedienten uns bei der Herstellung der unmagnetischen Lösungen eines grossen Ringelektromagneten. Indessen könnte man mit kleinen, handlichen Elektromagneten[1]), die sich leicht an eine wohl überall verfügbare Elektricitätsquelle anpassen liessen, oder, noch einfacher, mit geeignet construirten permanenten Ringmagneten Resultate erhalten, die an Genauigkeit der chemischen Analyse nicht nachstünden.

Im Septemberheft dieses Jahres von Wiedemann's Annalen veröffentlicht Hr. Stefan Meyer[2]) eine grosse Anzahl von Bestimmungen der »Magnetisirungszahlen anorganischer Verbindungen« u. a. auch der trocknen Oxyde und Nitrate der seltenen Erden. Die Mittheilung in den Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft (s. o.) hat er dabei übersehen. Seine Resultate sind qualitativ mit den unserigen im Einklang; erst die von Hrn. Meyer in Aussicht gestellten Messungen auf nassem Wege werden sich mit den unseren direct vergleichen lassen.

Allen den Herren, die uns die Präparate zu dieser Arbeit in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt haben, besonders Hrn. P. T. Cleve-Upsala und Hrn. E. Fischer-Berlin, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Berlin, Nov. 1899. Phys.-techn. Lab. und wissenschaftl. chem. Lab. Berlin N.

[1]) Die Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M. fertigt solche Apparate nach Angabe des Einen von uns.

[2]) Stefan Meyer: Wied. Ann. 69, 236.

493. P. Melikoff und S. Lordkipanidze: Fluorhyperborate.

(Eingegangen am 23. November.)

Die Untersuchung, welche der Eine von uns gemeinschaftlich mit Herrn L. W. Pissarjewsky über die Constitution und die Zusammensetzung der Ueberborsäure veröffentlicht hat, zeigte, dass die Ueberborsäure nach dem Typus des Wasserstoffhyperoxydes gebildet ist, und dass die Constitution der Hyperborate durch die Formel

$$MO \cdot B\begin{cases} O \\ \dot{O} \end{cases}$$

ausgedrückt wird[1]).

Alle von uns untersuchten Uebersäuren[2]) haben d
den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch das Metallsuperoxydradical MO oder MO_2 zu ersetzen und salzartige Verbindungen zu bilden; als Ausnahme erwiesen sich in diesem Falle die Salze der Ueberborsäure; alle Versuche, solche Salze der Ueberborsäure zu erhalten, in welchen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metallsuperoxyde ersetzt wäre, gaben negative Resultate.

Folgende Untersuchung beabsichtigt zu beweisen, dass einige Derivate der Ueberborsäure im Stande sind, mit Metallsuperoxyden salzartige Verbindungen zu liefern.

Zu diesem Zwecke haben wir die Salze der Fluorborsäure genommen. Das Kaliumsalz der Fluorborsäure ($B_2O_3 . 2\,KFl$) wurde von uns nach der Methode von Schiff und Sistini[3]) durch Zusammenschmelzen der Borsäure mit Fluorkalium dargestellt. Dieses Salz wird in einer geringen Menge Wasser gelöst und zu dieser Lösung die wässrige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd zugegossen (auf 1 Theil $B_2O_3 . 2\,KFl$ 3—4 Theile Wasserstoffhyperoxyd) und danach eine geringe Menge Aetzkalilösung zugefügt. Beim Zugiessen von Alkohol bildet sich eine klebrige Masse, die beim Zerreiben in ein krystallinisches Pulver übergeht. Diese krystallinische Masse wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, wieder in Wasser gelöst und danach wieder aus der Lösung nach Zusatz einer geringen Menge Wasserstoffhyperoxyd und 2—3 Tropfen Aetzkalilösung durch Alkohol gefällt, wobei das Salz wieder in Gestalt einer klebrigen Substanz ausfiel, welche beim Zerreiben krystallinisch wurde.

Das Kaliumfluorhyperborat krystallisirt in Gestalt von Kugeln oder Prismen des rhombischen Systems, löst sich leicht in Wasser,

[1]) Diese Berichte 31, 678, 953. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 416.
[3]) Ann. d. Chem. 228, 83.

wobei diese Lösung alkalisch reagirt. Die wässrige Lösung entwickelt beim Erwärmen energisch Sauerstoff, bei gewöhnlicher Temperatur geht die Zersetzung nur langsam vor sich. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bildet sich Wasserstoffhyperoxyd; concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem trocknen Salz ozonisirten Sauerstoff. Das trockne Salz ist ziemlich beständig. Bei der Einwirkung auf Silbernitrat-Lösung bildet sich ein gelber Niederschlag des Silbersalzes, welcher sich unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Die Analysen der Substanz ergaben folgende Resultate:

0.2490 g Sbst.: 51 ccm $KMnO_4$
0.2402 g Sbst.: 49 ccm $KMnO_4$
0.3030 g Sbst.: 63 ccm $KMnO_4$
} (1 ccm = 0.00084 g Sauerstoff).

0.4986 g Sbst.: 0.3704 g K_2SO_4.
0.3077 g Sbst.: 0.3077 g K_2SO_4.
0.4804 g Sbst.: 0.3559 g K_2SO_4.
0.8012 g Sbst.: 0.8688 g $KBFl_4$.

$K_4B_4Fl_4O_{11} + H_2O$.

Ber. O (act.) 17.02,	K_2O 40.00,		B 9.36.
Gef. » (») 17.20, 17.14, 17.34,	» 40.11, 39.77, 40.02,		» 9.46.

Das Verhältniss zwischen dem activen Sauerstoff, Bor und Kaliumoxyd $\left(\frac{K_2O}{2}\right)$ drückt sich durch: 1.25 : 1 : 1 aus; indem man den activen Sauerstoff zwischen dem Bor und dem Kalium vertheilt, kann man die Constitution und Bildung der Uebersäure durch folgende Formel ausdrücken:

$$2\begin{matrix} KO.B.Fl \\ \dot{O} \\ KO.\dot{B}.Fl \end{matrix} + 5O + H_2O = \begin{matrix} KO.O.B.Fl \\ \dot{O} \\ \dot{O} \\ KO.\dot{B}.Fl \end{matrix} \cdot \begin{matrix} KO.O.B.Fl \\ \dot{O} \\ \dot{O} \\ KO.O.\dot{B}.Fl \end{matrix} \cdot H_2O.$$

Also ist diese Verbindung das Kaliumsalz der Fluorpyroperborsäure, deren Wasserstoff durch Superoxydradikale KO ersetzt wird.

Dasselbe Salz kann auch aus dem Kaliumsalz der Orthofluorborsäure, $(KO)_2BFl$, bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd erhalten werden.

Dieses Salz wurde nach Schiff und Sistini (l. c.) durch Zusammenschmelzen von $B_2O_3.2KFl$ mit K_2CO_3 zubereitet. Die geschmolzene Masse wurde in Wasser gelöst, gegen 4 Mol.-Gew. Wasserstoffhyperoxyd zugegossen und dann durch Alkohol gefällt. Dabei fiel das Salz als klebrige Masse aus, welche beim Zerreiben krystallinisch wurde. Um dieses Salz rein zu erhalten, haben wir es in Wasser gelöst und durch Alkohol gefällt. Wie nach seinen Eigen-

schaften, so erwies sich auch nach der krystallinischen Form dieses Salz mit dem soeben beschriebenen Kaliumfluorhyperborat vollkommen identisch.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0.2605 g Sbst.: 59.1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000772 g Sauerstoff.
0.3032 g Sbst.: 0.2228 g K_2SO_4.
0.5936 g Sbst.: 0.6302 g $KBFl_4$.

Ber. O (activer) 17.02, K_2O 40.01, B 9.36.
Gef. » 17.13, » 39.7, » 9.26.

Also, wenn auch die Ueberborsäure selbst keine salzartigen Verbindungen mit Metallhyperoxyden giebt, so ist doch die Fluorhyperborsäure, im Stande, Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metallhyperoxydreste ersetzen zu lassen.

Odessa. Universität.

---

494. H. Erdmann: Ueber Aepfelsäure aus Hippophaë rhamnoïdes.

[Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.]

(Eingegangen am 24. November.)

Nachdem die Untersuchungen von P. Walden[1]) die Aufmerksamkeit wieder auf die verschiedenen Formen der natürlichen Aepfelsäure gelenkt haben, dürfte auch ein kurzer Hinweis auf eine sehr verbreitete, aber bisher von den Chemikern wenig beachtete Elaeaquacee am Platze sein, welche Aepfelsäure in grossen Mengen enthält und deren kiloweise Gewinnung mit Leichtigkeit gestatten dürfte: die Hippophaë rhamnoïdes (Sanddorn).

Bei einem Sommeraufenthalt auf der Nordseeinsel Texel fielen mir die goldgelben, saftigen Beeren, welche dieser die breiten Dünenflächen vollständig bedeckende, bei den Holländern unter dem Namen »duindorn« bekannte Strauch in grossen Massen producirt, dadurch auf, dass sie selbst in ganz reifem Zustande sehr erhebliche Mengen von freier Säure enthalten. Einige Liter orangegelben Saftes waren durch Zerstampfen und Auspressen der Beeren schnell gewonnen und lieferten nach dem Neutralisiren mit Schlemmkreide und Coliren eine nur noch schwach gefärbte Lösung, da der orangegelbe Farbstoff in Oelform mit der überschüssigen Schlemmkreide auf dem Filtertuch hinterblieb.

[1]) Diese Berichte 32, 2706, 2849.

Beim Erhitzen der klaren Lösung bis zum Sieden fiel in sehr reichlicher Menge ein rein weisses, körniges Krystallpulver von den Eigenschaften des äpfelsauren Calciums nieder, dessen Kalkgehalt auf die Zusammensetzung $C_4H_4O_5Ca + 1^1/_2aq$ hinwies.

1.0331 g Sbst. (lufttrocken): 0.5289 g $CaCO_3$.

$C_8H_{11}O_{13}Ca_2$. Ber. Ca 20.10. Gef. Ca 20.51.

Nach den Angaben von Beilstein[1]) sollte man annehmen, dass das äpfelsaure Calcium, in der Kälte durch doppelten Umsatz erhalten, 3 Moleküle Wasser bindet, beim Kochen einer mit Kalk neutralisirten Aepfelsäurelösung aber wasserfrei niederfällt. Letzteres ist entschieden nicht richtig; Iwig und Hecht[2]) fanden bereits, dass das äpfelsaure Calcium auch bei höherer Temperatur sein Krystallwasser sehr festhält, und damit stimmt das Verhalten des von mir aus Hippophaë rhamnoïdes erhaltenen Salzes vollkommen überein; mein Präparat verlor beim Trocknen bis zur Gewichtsconstanz nur 0.73 pCt. an Gewicht. Da Iwig und Hecht das Krystallwasser des äpfelsauren Calciums durch Trocknen nicht bestimmen konnten, stellten sie das Salz auf drei verschiedene Arten her, um den Krystallwassergehalt durch die Kalkbestimmung zu ermitteln. Sie fanden im Mittel 20 pCt.; es ist daher anzunehmen, dass sie ebenfalls ein Salz mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser in Händen hatten.

Durch Umwandlung in Cumalinsäure wurde vollends der sichere Nachweis erbracht, dass das aus Hippophaë rhamnoïdes erhaltene, in heissem Wasser unlösliche Salz aus äpfelsaurem Calcium bestand. 10 g des Salzes wurden mit einer Mischung aus 20 ccm gewöhnlicher concentrirter und 24 ccm rauchender Schwefelsäure (10 pCt. SO_3) im Kolben mit kurzem Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine reichliche Entwickelung von Kohlenoxyd stattfand und sich Calciumsulfat in Krystallen abschied. Nach Beendigung der Reaction wurde auf Eis gegossen und mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten gelbe Krystalle zurückblieben, welche gegen 200° schmolzen und alle Reactionen der Cumalinsäure[3]) lieferten. Zur näheren Identificirung wurde die Säure in Cumalinsäuremethylester (Schmp. 73°), in Cumalanilidsäuremethylester und in Oxynicotinsäure übergeführt[4]).

Zur Bestimmung des optischen Drehvermögens wurde das Calciumsalz durch Behandlung mit Ammoniumcarbonat in das Ammoniumsalz übergeführt, 16.77 g dieses Salzes (Molekulargewicht 167.7) zu 100 ccm gelöst und die Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes mittels des Lippich'schen Halbschattenapparates zu $-0.289°$ für 10 cm

[1]) Handbuch dritte Auflage I, 743.
[2]) Ann. d. Chem. [1886], 233, 170.
[3]) Pechmann, Ann. d. Chem. 264, 272.
[4]) Vgl. Erdmann, Chemische Präparatenkunde II, 331.

Flüssigkeitssäule bestimmt; 1 Gramm-Molekül des Ammoniumsalzes dreht also die Ebene des polarisirten Lichtes um 2.89° nach links. Nach Schneider[1]) beträgt die Ablenkung für äpfelsaures Ammonium aus Vogelbeeren unter den gleichen Bedingungen, −2.94°. Die Aepfelsäure aus Hippophaë rhamnoides ist demnach mit der Säure aus Vogelbeeren identisch.

Nach Ausführung dieser Versuche fand ich eine ältere Notiz von O. L. Erdmann[2]), welcher einige Gramme getrockneter Beeren von Hippophaë rhamnoides bereits flüchtig untersucht und Aepfelsäure darin vermuthet hat. Diese Säure ist aber nicht die einzige, welche in diesem Safte vorkommt. Als ich die einige Liter betragende Mutterlauge von dem durch Erhitzen ausgeschiedenen äpfelsauren Calcium bis auf ein kleines Volumen eindampfte, entstanden weitere reichliche Abscheidungen von gelblicher Farbe, welche zwar noch äpfelsaures Calcium enthielten, aber vermischt mit dem leicht löslichen Calciumsalze einer neuen Säure. Es ergiebt sich das schon bei der Verarbeitung auf Cumalinsäure durch die sehr viel geringere Ausbeute. 10 g des gelblichen Calciumsalzes ergaben nur 1 g Cumalinsäure, während aus 10 g des oben beschriebenen, durch blosses Erhitzen der Lösung gewonnenen, reinen, äpfelsauren Calciums bei gleicher Behandlung 4 g Cumalinsäure gewonnen wurden. Daraus berechnet sich ein Gehalt des gelblichen Salzes an äpfelsaurem Calcium von nur etwa 25 pCt.

Es wurde nun versucht, aus der letzten braunen, syrupösen Mutterlauge die neue Säure abzuscheiden, was aber durch die reichliche Gegenwart eines Zuckers in dieser Lösung sehr erschwert wurde. Einige Monate sich selbst überlassen, schied die Lauge freilich grosse, glasglänzende Krystalle ab, die sich durch wiederholte Behandlung mit Methylalkohol und mit Aceton von der Mutterlauge ziemlich vollständig trennen liessen, aber im Wesentlichen aus einer Calciumverbindung des Mannits zu bestehen schienen. Es sind in der Literatur mehrere derartige Verbindungen beschrieben, von denen die eine auf ein Molekül Kalk ein Molekül Mannit enthält, beim Umkrystallisiren aber leicht in eine andere übergeht, die auf ein Molekül Kalk 2 Moleküle Mannit enthält. Dementsprechend gaben mir die Analysen des ursprünglichen (übrigens nicht ganz kalifreien) und des umkrystallisirten Productes verschiedene Werthe.

0.1630 g Sbst.: 0.1930 g CO_2, 0.0743 H_2O.

$C_6H_{12}O_6Ca$. Ber. C 32.72, H 5.59.
Gef. » 32.70, » 5.10.

0.1992 g Sbst.: 0.2619 g CO_2, 0.0892 H_2O.

0.1757 g Sbst.: 0.0613 g $CaSO_4$.

$C_{12}H_{26}O_{12}Ca$. Ber. C 35.81, H 6.51, Ca 9.96.
Gef. » 35.89, » 5.01, » 10.28.

[1]) Ann. d. Chem. 207, 275. [2]) Journ. f. prakt. Chem. [1852], 55, 191.

Die Analyse ergiebt also, dass thatsächlich Kalkverbindungen des Mannits vorliegen. Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure trat dann auch der charakteristische Geruch nach Acrolein auf.

Aus den methylalkoholischen Mutterlaugen dieser Mannitverbindung wurde jedoch durch fractionirte Fällung mit Aceton das Calciumsalz einer Säure erhalten, die, in das Bleisalz verwandelt und mittels Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzt, einen sehr leicht löslichen, stark sauer reagirenden Syrup bildete, der beim längeren Stehen krystallinisch erstarrte. Diese neue Säure schmolz unscharf gegen 150°; zur näheren Untersuchung und Reinigung reichte mein Material nicht mehr aus.

Das Eingangs erwähnte rothgelbe Oel, welches fast die Gesammtmenge des Farbstoffes enthielt, war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und erwies sich als ein fettes Oel[1]). Nach dem Behandeln mit concentrirter Natronlauge und Auswaschen mit Kochsalzlösung liess sich der entstandenen Seife durch Petroläther ein rothgelber Pflanzenfarbstoff entziehen.

---

495. Hans Stobbe: Ueber Condensationen cyclischer Ketone mit Bernsteinsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. November.)

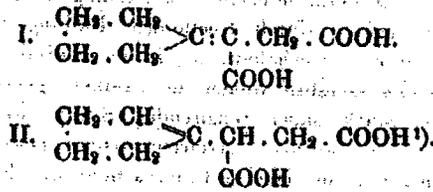
Nachdem ich an einer Reihe von Beispielen gezeigt habe, dass sich aliphatische und aromatische Ketone leicht mit Bernsteinsäureester zu γ-disubstituirten Itaconsäuren und zu γ-Alkylenbrenzweinsäuren[2]), z. B. Benzophenon und Desoxybenzoïn, zu Diphenylitaconsäure, $C_6H_5.C(C_6H_5):C(COOH).CH_2.COOH$, und Phenyl-Benzyliden-Brenzweinsäure, $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CH(COOH).CH_2.COOH$, condensiren lassen, lag es nahe, auch die cyclischen Ketone der gleichen Reaction zu unterziehen.

Ich durfte nach den bei den gewöhnlichen Ketonen gemachten Erfahrungen bei der Einwirkung von Cyclopentanon, C_5H_8O, auf Bernsteinsäureester entweder eine Dicarbonsäure erwarten, in welcher der gesättigte Cyclopentanring durch doppelte Bindung mit dem

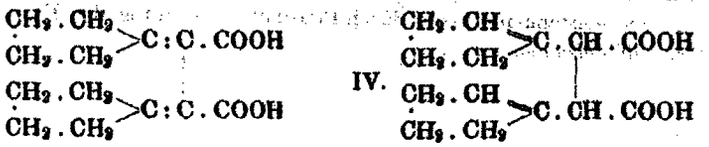
[1]) Dass die Früchte des Sanddorns ein fettes Oel enthalten, kann nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass dieser Strauch mit dem Oelbaum in manchen anatomischen Details übereinstimmt.

[2]) Ann. d. Chem. 308, 71, 79.

Bernsteinsäurerest verknüpft ist (Itaconsäuretypus, Formel I), oder es musste eine Dicarbonsäure entstehen, in welcher ein ungesättigter Cyclopentenring durch einfache Bindung mit dem Bernsteinsäurerest verbunden ist (Alkylenbrenzweinsäuretypus, Formel II).



Ferner war auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass man Säuren auffinden würde, in denen zwei Moleküle des cyclischen Ketones mit 1 Molekül Bernsteinsäureester verkuppelt sein würden, also



u. s. w.

Ich habe bereits zu Anfang vorigen Jahres begonnen, solche Condensationen auszuführen. Leider haben aber diese Versuche eine längere Unterbrechung erfahren, sodass ich erst jetzt in der Lage bin, sie fortzusetzen. Ich theile im Folgenden vorläufig einige der erhaltenen Resultate mit, um meinen Mitarbeitern und mir die ungestörte Weiterbearbeitung dieses Gebietes zu sichern. Wir werden die Einwirkungsproducte des Bernsteinsäureesters auf einige Pentanone und Hexanone, sowie auf verschiedene Ketone der Terpenreihe untersuchen.

Cyclopentanon und Bernsteinsäureester.

(Bearbeitet von Richard Fischer.)

Bei wochenlanger Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylats (2 Mol.) auf eine anfangs stark gekühlte, ätherische Lösung von Cyclopentanon (1 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) bildet sich ein hellbrauner Salzschlamm.

Auf Zusatz von Wasser zum Reactionsgemisch erhält man eine hellblau fluorescirende, ätherische Lösung und eine wässrig alkalische Flüssigkeit.

---

[1]) vgl. loc. cit. S. 87.

Die erstere enthält, neben geringen Mengen bis jetzt nicht isolirter indifferenter Substanzen [1]), zur Hauptsache den Succinylobernsteinsäureester, die letztere besteht aus einem Gemenge von Natriumsalzen. Die hieraus abgeschiedenen, schwer krystallisirenden Estersäuren werden mit Barytwasser verseift und die gewonnenen schwerer löslichen von den leichter löslichen Baryumsalzen getrennt.

Aus den schwer löslichen Salzen wurde bei längerer Einwirkung von Salzsäure eine Säure abgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und nach Entfärbung mit Thierkohle bei 185° schmilzt.

0.1684 g Sbst.: 0.4025 g CO_2, 0.1078 g H_2O.
0.2151 g Sbst.: 0.5311 g CO_2, 0.1469 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.20, H 7.20.
Gef. » 67.18, 67.34, » 7.33, 7.58.

Diese Säure, die aus 2 Mol. Cyclopentanon und 1 Mol. Bernsteinsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser nach der Gleichung

$$2C_5H_8O + C_4H_6O_4 = 2H_2O + C_{14}H_{18}O_4$$

entstanden ist, hat nicht die erwartete Formel (III oder IV). Sie ist einbasisch und wahrscheinlich eine Lactonsäure, deren Constitution noch aufzuklären ist.

Bei der Zersetzung der leichter löslichen Baryumsalze gewinnt man eine aus Benzol, Wasser und Aether krystallisirbare Säure, die bei 205—209° unter stürmischer Zersetzung schmilzt.

0.1776 g Sbst.: 0.3832 g CO_2, 0.1027 g H_2O.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58.70, H 6.52.
Gef. » 58.84, » 6.43.

Die Säure ist entstanden aus 1 Mol. Cyclopentanon und 1 Mol. Bernsteinsäure; welche der beiden Formeln (I und II) ihr zukommt, ist mit Sicherheit noch nicht entschieden.

Leipzig, I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Die von Wallach entdeckten, durch Selbstcondensation von Cyclopentanon entstehenden polycyclischen Ketone, das Bicyclo-Penten-Pentanon und das Tricyclo-Dipenten-Pentanon (diese Berichte 29, 2963) wurden bei diesem Versuche nicht beobachtet.

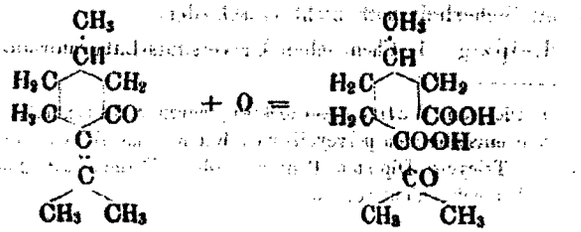
496. C. Harries und Georg Roeder: Ueber Pulegon und Isopulegon.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. November; mitgetheilt in der Sitzung am 27. Februar von Hrn. C. Harries.)

Die ätherischen Oele von Mentha pulegium und Hedeoma pulegoides, welche unter dem Namen Polei-Oel in den Handel kommen, enthalten als wesentlichen Bestandtheil ein Keton, welches zuerst von Beckmann und Pleissner[1]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen und Pulegon genannt worden ist. Drei wichtige Reactionen dieses Ketons haben die genannten Forscher festgestellt und für seine Constitutionsbestimmung zu benutzen versucht. Sie fanden erstens: dass das Product ein Hydroxylaminderivat liefert, welches die Elemente des Wassers mehr als ein gewöhnliches Oxim, und zwar in chemisch gebundener Form enthält. Zweitens: Pulegon lagert mit grosser Leichtigkeit Bromwasserstoff an; die Zahl der aufgenommenen Bromatome weist auf die Gegenwart einer doppelten Bindung hin. Drittens: durch Reduction lässt sich das Pulegon in ein Gemenge von Alkoholen überführen, aus welchem vermittelst des Benzoates unschwer das gewöhnliche Menthol isolirt werden kann. Hierhit war der nahe Zusammenhang des Pulegons mit den Ketonen der Menthonreihe dargethan.

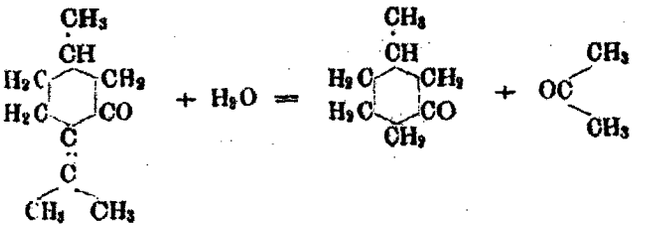
Semmler[2]) hat später diejenige Constitutionsformel für das Pulegon aufgestellt, die wir heute als die richtige ansehen. Er hatte nämlich gefunden, dass dies Keton bei der Oxydation in Aceton und β-Methyladipinsäure zerfällt. Seine Beobachtung erklärte er durch folgendes Schema:



Für letztere Formel wurden durch Wallach[3]) weitere Stützpunkte gewonnen, indem er zeigte, dass Pulegon durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure oder Erhitzen mit Wasser in Aceton und Methylcyclohexanon zerfällt. Diese Reaction würde sich nach

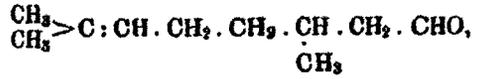
[1]) Ann. d. Chem. 262, 1.
[2]) Diese Berichte 25, 3515.
[3]) Ann. d. Chem. 289, 338.

der oben angenommenen Formel für das Pulegon in folgender Weise deuten lassen:



Nach diesen Untersuchungen gehört das Pulegon in die Klasse der $\alpha\,\beta$-ungesättigten Ketone.

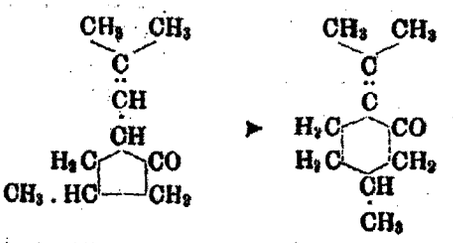
Tiemann und Schmidt haben zu Anfang des Jahres 1897[1]) aus Citronellal durch Condensation mit Essigsäureanhydrid einen cyclischen secundären Alkohol und aus diesem durch Oxydation ein Keton erhalten, welches, dem Pulegon isomer, überraschender Weise die gleichen Spaltungsreactionen ergab, welche früher für die Constitutionsbestimmung des Pulegons entscheidend gewesen waren, das sich aber dennoch als verschieden vom Pulegon erwies. Das Isopulegon, so nannten die Entdecker ihr Keton, lieferte genau wie Pulegon bei der Hydrolyse Aceton und Methylcyclohexanon und bei der Oxydation Aceton und β-Methyladipinsäure. Dagegen unterschied sich Isopulegon vom Pulegon hauptsächlich in 3 Punkten. Es verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit; bei der Reduction wird es unter den gleichen Bedingungen wie Pulegon nicht in Menthol übergeführt, drittens lässt sich daraus kein wasserhaltiges Hydroxylaminderivat darstellen. Indessen wird Isopulegon durch Schütteln mit Baryt in Pulegon verwandelt, während die Rückverwandlung von Pulegon in Isopulegon nicht ermöglicht werden konnte. Es lagen also in Pulegon und Isopulegon zwei Körper vor, isomer, beide in gleicher Weise spaltbar und doch chemisch verschieden, der eine in den andern sich verwandelnd. Die derzeitigen Structurformeln schienen zur Erklärung dieser Verhältnisse nicht mehr ausreichend. Tiemann und Schmidt stellten, um diese merkwürdige Isomerie zu deuten, folgende Hypothese auf. Sie glaubten annehmen zu sollen, dass Citronellal, welches nach früheren Untersuchungen[2]) folgendermaassen formulirt werden muss:



[1]) Diese Berichte 30, 22.

[2]) Semmler, diese Berichte 24, 208 und 26, 2254.

sich zunächst zu einem fünfgliedrigen Ring condensire, und dass in dem so entstehenden Isopulegon die Neigung zur Umlagerung in einen Sechsring vorhanden sei.



Durch die Annahme solcher Unterschiede in der Configuration konnte man das von einander abweichende physikalische Verhalten der beiden Ketone erklären. Denn die Siedepunktsdifferenzen der bisher bekannten Pentanone und Hexanone stehen in dem gleichen Verhältniss wie diejenigen von Pulegon und Isopulegon, d. h. Isopulegon siedet unter gleichem Druck etwa 10° niedriger als Pulegon.

In einer Reihe früherer Untersuchungen hat der Eine[1]) von uns über verschiedene neue Reactionen berichtet, die sich gut zu Constitutionsbestimmungen der ungesättigten Ketone verwerthen lassen. Es war interessant, Pulegon und Isopulegon mit ihrer Hülfe zu vergleichen. Ein Resultat dieser Untersuchung haben wir bereits kurz[2]) mitgetheilt. Die Verbindung, welche Beckmann und Pleissner als wasserhaltiges Pulegonoxim beschrieben haben, ist ein Hydroxylamin, entstanden durch Anlagerung von Hydroxylamin an die doppelte Bindung des Pulegons, wir nannten es Pulegonhydroxylamin. Bei der Oxydation geht dasselbe zunächst in einen wahren Nitrosokörper und weiter in ein Nitroproduct über. Das durch Reduction aus dem Pulegonhydroxylamin entstehende sauerstoffhaltige Amin ist ein Ketamin. Bei vorsichtiger Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung oder Aluminiumamalgam wandelt sich das Pulegon zum grössten Theil in ein Gemenge dimolekularer Verbindungen um, aus dem eine schön krystallisirende Substanz sich abscheidet, welche bisher übersehen wurde. Dieselbe gehört jedenfalls in die Körperklasse der durch Reduction der $\alpha\,\beta$-ungesättigten Ketone entstehenden Diketone oder deren Derivate.

Dagegen giebt, wie schon Tiemann und Schmidt gefunden und wie wir nochmals nachgeprüft haben, Isopulegon mit Hydroxylamin kein Additionsproduct, sondern ein normales Oxim. Bei Einhaltung der oben geschilderten Reductionsbedingungen wird das Isopulegon

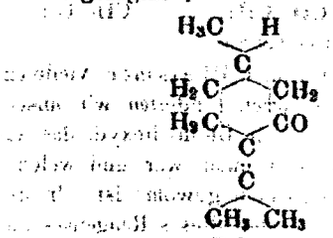
[1]) Diese Berichte 29, 380 und 2121. Ann. d. Chem. 296, 295. Diese Berichte 30, 230, 2726; 31, 1372, 1810; 32, 1315 ff.

[2]) Diese Berichte 31, 1809.

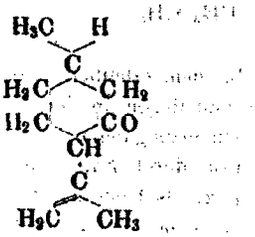
nicht verändert, die doppelte Bindung und die Ketongruppe bleiben intact.

Also unterscheiden sich Pulegon und Isopulegon wesentlich: Pulegon giebt mit Hydroxylamin Pulegonhydroxylamin. Isopulegon giebt Isopulegonoxim. Pulegon wird mit Aluminiumamalgam quantitativ reducirt zu bimolekularen Producten. Isopulegon bleibt bei dieser Reduction unverändert.

Schon früher[1]) ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass nur die doppelte Bindung in $\alpha\,\beta$ Stellung zur Carbonylgruppe befähigt sei, Hydroxylamin zu addiren und bei der Reduction in bimolekulare Producte überzugehen[2]), dass sich dagegen Ketone, bei denen die doppelte Bindung weiter von der Carbonylgruppe entfernt ist, diesen Reactionsmitteln gegenüber normal verhalten, d. h. dass sie wie gesättigte Ketone reagiren. Aus dieser Erwägung wurde von uns für Isopulegon, abweichend von Tiemann, die folgende Formel in Betracht gezogen:[3])



Pulegon.



Isopulegon.

Isopulegon lässt sich leicht in Pulegon umwandeln; der umgekehrte Versuch, Pulegon in Isopulegon umzulagern, ist bisher nicht geglückt. Entsprach die von uns angenommene Formel der Wirklichkeit, so sollte man Pulegon unter geeigneten Bedingungen in Isopulegon verwandeln können. Das Nächstliegende war, Pulegon in Hydrobrompulegon überzuführen und aus diesem durch vorsichtige Abspaltung von Bromwasserstoff Isopulegon zu gewinnen. Dieser Versuch ist schon angestellt worden, so von Beckmann und Pleissner selbst und von Baeyer[4]); stets wurde Pulegon zurückerhalten. Von den zahlreichen Experimenten, welche Beckmann und Pleissner zur Abspaltung des Bromwasserstoffs anstellten, hat eines unser Interesse erregt. Die genannten Forscher[5]) berichten

[1]) Diese Berichte 31, 1372.

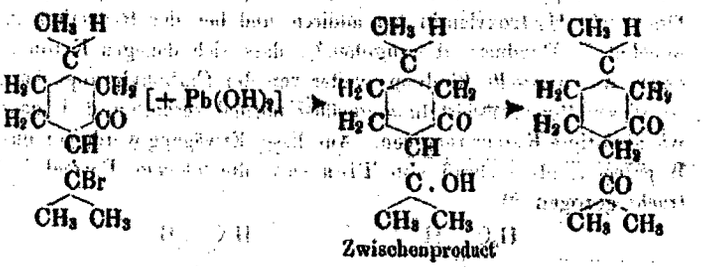
[2]) Siehe auch J. Thiele's vortreffliche Erklärung hierfür. Ann. d. Chem. 306, 87.

[3]) Siehe auch Barbier und Leser, Compt. rend. 124, 1308.

[4]) Baeyer und Henrich behandelten Chlorpulegon mit methylalkoholischem Kali. Diese Berichte 28, 652.

[5]) loc. cit.

nämlich, dass aus Pulegonhydrobromid mit Bleihydroxyd neben Pulegon eine andere ölige Substanz entstehe, deren Natur sie indessen nicht weiter aufgeklärt haben. Diese Angabe lieferte uns den Fingerzeig für weitere Experimente. Wir fanden, dass in der That bei der Behandlung von Pulegonhydrobromid mit reinem Bleihydroxyd, dargestellt aus Bleinitrat mit Barytwasser, ein vom Pulegon verschiedenes Keton gebildet wurde. Bei näherer Untersuchung stellte sich aber heraus, dass durch Abspaltung der Isopropenylgruppe aus dem Pulegon Methylcyclohexanon entstanden war.

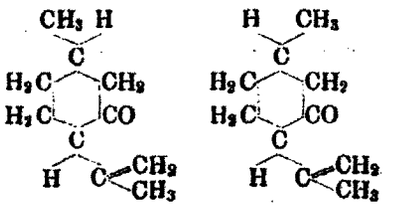


In dem Glauben, dass Beckmann und Pleissner vielleicht doch Isopulegon in den Händen gehabt hätten, änderten wir unsere Versuchsbedingungen und benutzten darauf ein Bleihydroxyd, das aus Bleinitrat durch Fällen mit Ammoniak gewonnen war und welches man jetzt als basisches Bleinitrat zu betrachten gewohnt ist. In der That liess sich unter den Einwirkungsproducten dieses Reagenses auf Hydrobrompulegon ein anderes Keton isoliren, welches sich mit dem synthetischen Isopulegon in vielen Beziehungen identisch erwies. Dieses neue Product ist optisch-activ, dreht nach links und wird durch Behandlung mit Baryumhydroxyd in der Kälte oder aber durch Kochen mit basischem Bleinitrat in rechts drehendes Pulegon zurückverwandelt. Aus letzterem Grunde glauben wir nicht, dass Beckmann und Pleissner dieses Keton seinerzeit in Händen gehabt haben, da unter den von ihnen angegebenen Versuchsbedingungen (40-stündiges Kochen) alles Isopulegon in Pulegon umgelagert wird. Die von ihnen beschriebene Substanz wird jedenfalls Methylcyclohexanon gewesen sein.

Zum Vergleiche des neuen, synthetisch bereiteten Productes mit dem Isopulegon von Tiemann und Schmidt wurde Letzteres nach der von diesen beschriebenen Methode dargestellt. Abweichend von den Entdeckern erhielten wir ein Keton, dessen Semicarbazon statt bei 172—173° bei 182—183° schmolz und uns ein einheitliches, mit Wasserdampf flüchtiges Oxim, Schmp. 143°, lieferte, während Tiemann und Schmidt dasselbe in zwei Modificationen vom Schmp. 120—121°, mit Wasserdampf flüchtig, und vom Schmp. 134°, mit Wasserdampf nicht flüchtig, beobachteten. Das Semicarbazon des Iso-

pulegons aus Hydrobrompulegon schmilzt dagegen bei 173—174° und das mit Wasserdampf flüchtige Oxim bei 120—121°. Auf unseren Befund hin hatte Hr. Professor Tiemann die Güte, Isopulegon aus Citronellal in seinem Laboratorium bereiten zu lassen; er fand indessen seine früheren Angaben betreffs Semicarbazon und Oxim bestätigt. In folgender Weise haben sich später diese anscheinenden Widersprüche aufklären lassen. Das Isopulegon, welches nach dem Verfahren von Tiemann und Schmidt aus Citronellal erhalten wird, ist ein Gemisch von zwei stereoisomeren Ketonen, deren Mengenverhältniss zu einander wechselt.

Das Semicarbazon aus Citronellal vom Schmp. 172—173° (Tiemann und Schmidt) lässt sich nämlich durch Behandlung mit wasserhaltigem Aether in zwei Semicarbazone vom Schmp. 173—174° und 183° trennen. Das Semicarbazon vom Schmp. 173° ist identisch mit demjenigen, welches wir von dem Keton aus Hydrobrompulegon erhalten haben. Dem Semicarbazon 173° entspricht das Oxim 121°, dem Semicarbazon 183° das Oxim 143°. Nach der von uns für das Isopulegon angenommenen Formel ist nun leicht das Auftreten von stereoisomeren Isopulegonen zu erklären. Das Pulegon hat nämlich nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kann in Folge dessen nur in zwei enantiomorphen activen Formen auftreten, das Isopulegon hat dagegen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und muss demnach in vier solchen Formen, von denen je zwei enantiomorph sind, existiren können.

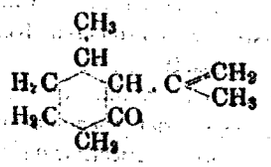


Tiemann's Isopulegon dreht schwach nach rechts, das unsrige aus Hydrobrompulegon nach links, vielleicht ist Ersteres ein Gemisch von einem schwächer nach links und einem stärker nach rechts drehenden Product, welche miteinander nicht enantiomorph sind.

Die neue Formel erklärt in zwangloser Weisse alle Reactionen, welche bisher bei dem Isopulegon aufgefunden wurden. Vor allem ist hervorzuheben, dass nunmehr festgestellt worden ist, dass sich die doppelte Bindung bei ungesättigten Ketonen unter der Einwirkung alkalischer Agentien von der $\beta\gamma$-Stellung in die beständigere $\alpha\beta$-Stellung umlagern kann. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren und steht im Einklang mit der Thiele'schen Theorie über die Natur der doppelten Bindung.

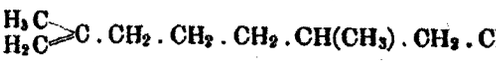
Wir sind im Begriff, die Wanderung der doppelten Bindung auch bei aliphatischen Ketonen, wie beim Allylaceton, Methylheptenon u. a. m., zu untersuchen.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir auf eine neuere Arbeit von Wallach[1]) hinweisen. Wallach hat Methylcyclohexanon mit Aceton condensirt und ist dabei nicht zum natürlichen Pulegon, sondern zu einem Isomeren gelangt, dem er die Formel beilegte:



Die Uebereinstimmung des chemischen Verhaltens dieses von Wallach Metaisopulegon genannten Körpers mit Tiemann's und unserem Isopulegon (Unreducirbarkeit, Fehlen der Natriumbisulfitverbindung) macht es wahrscheinlich, dass Wallach die doppelte Bindung an der richtigen Stelle vermuthet hat. Im Uebrigen deutet die Existenz zweier Semicarbazone (gleichfalls durch Aether trennbar) darauf hin, dass das Metaisopulegon genau wie Tiemann's Isopulegon ein Gemisch aus zwei stereo-isomeren Ketonen repräsentirt.

Die Bildung des Isopulegons aus Citronellal wirft schliesslich auch ein Streiflicht auf die Constitution dieses Aldehyds, der bisher in folgender Weise formulirt wird $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO$. Aus dem Uebergang des Citronellals in Isopulegon könnte man schliessen, dass Ersteres folgendermaassen constituirt sein[2]) muss:



Wir behalten uns aber vor, darauf später eingehender zurückzukommen.

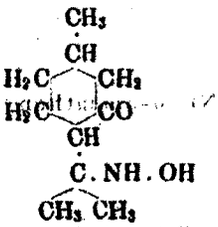
Experimenteller Theil.

Zu den folgenden Versuchen wurde fast ausschliesslich als Material das rohe Polei-Oel benutzt, wie es von Schimmel & Co. zu beziehen ist. Zu bemerken ist, dass über die Natriumbisulfitverbindung gereinigtes Pulegon mit alkoholischem Eisenchlorid keine Färbung zeigt, während sogenanntes Pulegon von Schuchard sich mit Eisenchlorid fast ebenso tief dunkelviolett färbt wie das rohe Pulegon.

[1]) Ann. d. Chem. 300, 267.

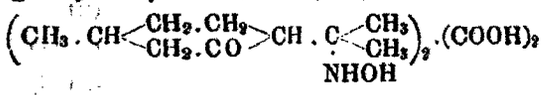
[2]) Anm. Siehe auch Wallach's Arbeit über Menthocitronellal aus Menthonoxim (Ann. d. Chem. 296, 131), in derselben finden wir eine weitere Stütze für unsere Anschauung.

Pulegonhydroxylamin,



Das Pulegonhydroxylamin wurde nach dem Verfahren von Beckmann und Pleissner dargestellt. Man kann die Ausbeute sehr erhöhen, wenn man nach dem Verdampfen der ätherischen alkoholischen Laugen, den Reactionsrückstand mit Wasserdampf behandelt. Das Pulegonhydroxylamin ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, während die anhaftenden öligen Verunreinigungen übergetrieben werden. Beim Abkühlen des Destillationskolbens scheidet sich dann das Pulegonhydroxylamin in tadelloser Reinheit aus. Es hat, wie Beckmann und Pleissner gefunden haben, den Schmp. 157—158° (u. Z.). Tiemann und Schmidt konnten diesen Schmelzpunkt nicht erhalten, sie fanden 147—148°. Hr. Schmidt in Holzminden hatte die Güte, uns ein von ihm dargestelltes Präparat zu übersenden, wir konnten bei diesem aber auch nur den Schmp. 157—158° (u. Z.) feststellen. Jedenfalls liegt diese Differenz in der verschiedenen Art der Bestimmung. Das Pulegonhydroxylamin zersetzt sich nämlich bei langsamem Erhitzen weit unter dem oben angegebenen Punkt, bei sehr schnellem Erhitzen kann man aber auch den Zersetzungspunkt bis auf 162° treiben. Wir haben der Beschreibung von Beckmann und Pleissner und unserer früheren sonst nichts hinzuzufügen.

Pulegonhydroxylaminoxalat,



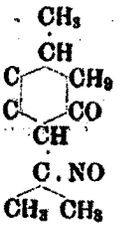
Dieses Salz wird durch Fällen einer ätheralkoholischen Lösung von Pulegonhydroxylamin mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether erhalten. Durch Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol oder heissem Wasser gewinnt man es in prismatischen Nadeln vom Schmp. 151—152° (u. Z.). Durch Erwärmen mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat in Wasser lässt sich aus dem Oxalat leicht das Hydroxylamin zurückerhalten.

0.2193 g Sbst. (im Vacuum getr.): 12.2 ccm N (24° 751 mm).

0.1967 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.1567 g H_2O, 0.416 g CO_2.

$C_{22}H_{40}N_2O_8$. Ber. C 57.39, H 8.70, N 6.09.
Gef. » 57.68, » 8.85, » 6.20.

8-Nitrosomenthon, $C_{10}H_{17}NO_2$ =

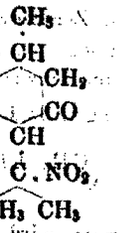


Je 1 g Pulegonhydroxylamin werden in 20 ccm 26-procentiger Schwefelsäure gelöst, mit 20 ccm Wasser verdünnt und hierzu unter sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser im Laufe von etwa 5 Minuten die berechnete Menge Kaliumbichromat — 0.537 g —, in 20 ccm Wasser gelöst, in kleinen Portionen unter Umschütteln allmählich zugegeben. Durch die schmutziggrüne schwefelsaure Lösung treibt man Wasserdampf und erhält das 8-Nitrosomenthon in nahezu quantitativer Ausbeute als blauen Krystallkuchen in der Vorlage. Durch wiederholtes Waschen mit wenig Methylalkohol wird der Nitrosokörper rein weiss erhalten. Er schmilzt bei 96° mit blauer Farbe und ist in den meisten Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Petroläther, Benzol, Essigester sehr leicht, in Methylalkohol etwas schwerer löslich.

0.1972 g Sbst. (im Vacuum getr.): 18.3 ccm N (23° 760 mm).
0.2756 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.6628 g CO_2, 0.2292 g H_2O.

$C_{10}H_{17}NO_2$. Ber. C 65.57, H 9.24, N 7.65.
Gef. » 65.59, » 9.27, » 7.64.

8-Nitromenthon, $C_{10}H_{17}NO_3$ =



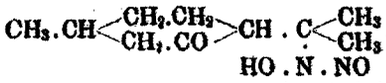
Bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel wird das Pulegonhydroxylamin gleich zum Nitrokörper oxydirt. 2 g Pulegonhydroxylamin wurden in 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 gelöst und allmählich tropfenweise Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zugegeben. Es entsteht eine Blaufärbung, welche alsbald unter Entwickelung rother Dämpfe verschwindet. Ist die Reaction vorüber, d. h. reducirt die Reactionsflüssigkeit nicht mehr Fehling'sche Lösung, und ist rein weiss, so wird mit Benzol mehrfach ausgeschüttelt; nachher werden die benzolischen Laugen eingedunstet, wobei der Nitrokörper herauskrystallisirt. Ausbeute 0.8 g. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man weisse Nadeln,

welche bei 80° schmelzen. Dieselben werden spielend leicht von Methylalkohol, Alkohol, Essigester, Benzol aufgenommen.

0.1721 g Sbst. (im Vacuum getr.): 10.6 ccm N (17°, 738 mm).
0.1991 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.1531 g H_2O, 0.4404 g CO_2.

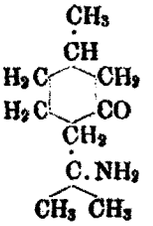
$C_{10}H_{17}NO_3$. Ber. C 60.30, H 8.04, N 7.04.
Gef. » 60.33, » 8.54, » 7.16.

Pulegonhydroxylamin und salpetrige Säure. Behandelt man Pulegonhydroxylamin mit Natriumnitrit und Salzsäure, wie **Bamberger** für Phenylhydroxylamin angegeben hat, so erhält man eine weisse Krystallmasse, die jedenfalls das Nitrosamin des Pulegonhydroxylamins darstellt von der Formel



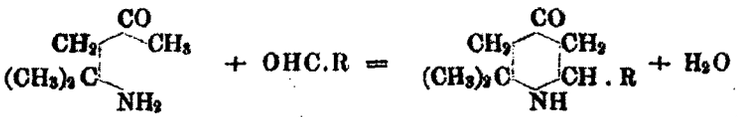
Dieses Product zersetzt sich aber nach dem Filtriren in kürzester Zeit unter stürmischer Entwickelung brauner Dämpfe, weswegen auf eine Analyse desselben verzichtet werden musste.

Pulegonhydroxylamin und Jodwasserstoff. Bei der Behandlung des Pulegonhydroxylamins mit Jodwasserstoff, nach **Beckmann** und **Pleissner**, entsteht eine sauerstoffhaltige Base, die wir jetzt als 8-Aminomenthon bezeichnen und der wir die folgende Formel zuweisen:



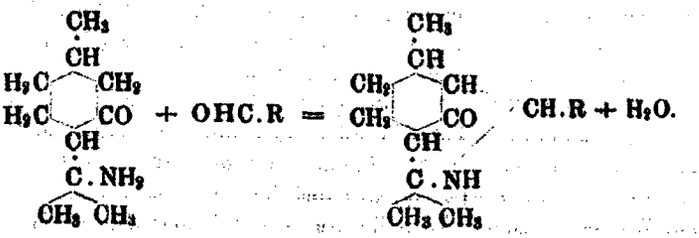
Diese Verbindung ist schon von ihren Entdeckern genau untersucht worden; wir haben ihr Oxalat dargestellt durch Fällen einer absolut ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure.

Wenn man nach **Emil Fischer**[1]) Diacetonaminoxalat mit Aldehyden in alkoholischer Lösung kocht, so erhält man Basen der Triacetonaminreihe:



[1]) Diese Berichte 16, 2237; 17, 1797.

Analog sollte 8-Menthonaminoxalat mit Aldehyden cyclische Condensationsproducte liefern:



Bisher ist es uns nun nicht gelungen, eine Condensation in dem beabsichtigten Sinne zu bewirken, weder Paraldehyd noch Benzaldehyd traten in Reaction. Wir betrachten diesen Theil der Untersuchung indessen noch nicht als abgeschlossen.

Bispulegon, $C_{20}H_{34}O_2$. Bei der Reduction des Pulegons mit Aluminiumamalgam entsteht quantitativ ein dicker Syrup, aus dem sich beim Verrühren mit etwas Alkohol allmählich ein in starken Nadeln krystallisirender Körper ausscheidet. Die Ausbeute beträgt davon ca. 10 pCt. Er ist in Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich und wird von Benzol, Aether, Eisessig sehr leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 118—119°. Der Siedepunkt liegt unter 18 mm Druck bei 230—232°. Vermischt man die Lösung der Substanz mit Brom, so tritt sofort Bromwasserstoffentwickelung ein. Die Constitution des Bispulegons ist noch nicht aufgeklärt.

0.2763 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.278 g H_2O, 0.792 g CO_2.

$C_{20}H_{34}O_2$. Ber. C 78.43, H 11.11.
Gef. » 78.18, » 11.01.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach **Raoult** ergab bei 0.2082 g Substanz in 18.7 g Benzol eine Depression von 0.185°.

Ber. M 306. Gef. M 297.

Bei der Reduction des Pulegons mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht, neben dimolekularen Producten, eine reichliche Menge Menthon und Menthol, sodass man diese Methode zu der später beschriebenen Trennung von Isopulegon nicht benutzen kann.

Synthese des α-Isopulegons aus Pulegonhydrobromid. In der Einleitung haben wir berichtet, dass Isopulegon in 2 stereoisomeren, nicht enantiomorphen Formen auftritt; wir nennen zum Unterschiede die eine, welche man am besten rein aus Pulegonhydrobromid erhält, α-Isopulegon (Semicarbazon, Schmp. 173°), die andere, welche man hauptsächlich aus Citronellal gewinnt, β-Isopulegon (Semicarbazon, Schmp. 183°).

Versuche zur Abspaltung des Bromwasserstoffs aus Hydrobrompulegon. Das Hydrobrompulegon wurde genau nach der von Beckmann und Pleissner angegebenen Methode bereitet.

Behandlung mit reinem Bleihydroxyd. Das Bleihydroxyd wurde durch Fällen einer heissen Lösung von Bleinitrat mit Barytwasser dargestellt. 150 g Bleihydroxyd, 70 g Hydrobrompulegon, 500 ccm 95-proc. Alkohol wurden nach der Vorschrift von Beckmann und Pleissner 20 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, nachher vom Bleibromid abfiltrirt und bis zur Abscheidung des Oeles mit Wasser verdünnt. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Abdampfen des Letzteren mit Wasserdampf destillirt. Der Siedepunkt des übergegangenen rectificirten Productes lag unter Atmosphärendruck bei 169°. Derselbe deutete darauf hin, dass Methylcyclohexanon[1]) vorlag. Das Semicarbazon schmolz bei 180° und das Oxim bei 43—44°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte uns ausserdem die Zusammensetzung des Semicarbazons,

0.1805 g Sbst. (bei 100° getr.): 38.6 ccm N (16° 754.5 mm).

$C_8H_{15}N_3O$. Ber. N 24.85.
Gef. » 24.84.

Bei der Behandlung des Hydrobrompulegons mit basischem Bleiacetat in alkoholischer Lösung gewannen wir Pulegon zurück. Dasselbe Resultat erzielten wir bei der Destillation des Hydrobrompulegons mit Chinolin.

Behandlung des Hydrobrompulegons mit basischem Bleinitrat.

Zur Bereitung des basischen Bleinitrats wurden 500 g Bleinitrat in 2 L Wasser von 40—50° unter beständigem Rühren mit 150 ccm conc. Ammoniak versetzt, nach dem Abkühlen filtrirt, der Niederschlag mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen. 300 g auf diese Weise dargestelltes bas. Nitrat werden mit 250 g Hydrobrompulegon und 500 ccm Methylalkohol ½ Stunde unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade gekocht. Es ist hervorzuheben, dass nicht gewöhnlicher Alkohol als Lösungsmittel gebraucht werden darf, da dann die Ausbeute an Isopulegon höchstens 25 pCt., bei Anwendung von Methylalkohol dagegen 70 pCt. vom Hydrobrompulegon beträgt. Wahrscheinlich wird die doppelte Bindung des Isopulegons bei der Temperatur des siedenden Alkohols durch das bas. Bleinitrat schon umgelagert. Die Menge des von uns benutzten bas. Bleinitrats entspricht der folgenden Gleichung.

$$2(C_{10}H_{17}OBr) + 2\ Pb(OH)NO_3 = 2(C_{10}H_{16}O) + PbBr_2 + Pb(NO_3)_2 + 2\ H_2O.$$

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 289, 338.

Die Ursache für die verschiedene Wirkung des bas. Bleinitrats und bas. Bleiacetats liegt jedenfalls in der verschiedenen Alkalität beider Salze. Die von den Bleiverbindungen abfiltrirte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und das vom Aether befreite Oel mit Wasserdampf destillirt. Hierbei bleiben im Destillationskolben geringe Mengen bromhaltiger Producte zurück, das übergehende hellgelbe Ketongemisch ist ziemlich halogenfrei. Im Vacuum siedet dasselbe unter 12 mm Druck bei 101—105°. Dieses Rohöl ist ein Gemenge von 70 pCt. Isopulegon und 30 pCt. regenerirtem Pulegon. Eine Methode zur Trennung des $\alpha\beta$- vom $\beta\gamma$-ungesättigten Keton beruht auf dem verschiedenen Verhalten bei der Reduction. Wir versuchten zuerst die Trennung mit Natriumbisulfit durchzuführen; dieses Verfahren ist aber so umständlich und zeitraubend, dass wir es aufgaben.

Trennung von Pulegon und Isopulegon.

Wie früher in dieser Abhandlung gezeigt worden ist, geht Pulegon bei der Reduction mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung in ein Gemenge hochsiedender bimolekularer Producte über, welche mit Wasserdampf schwer flüchtig sind, während Isopulegon hierbei unverändert bleibt. Reducirt man also ein Gemenge dieser beiden Körper, so kann man nachher durch Wasserdampf oder Destillation im Vacuum ziemlich leicht das Isopulegon abscheiden. Wir haben aber gefunden, dass einmalige Reduction zur vollständigen Umwandlung des Pulegons nicht genügt; etwas davon bleibt unverändert und man muss das rectificirte Roh-Isopulegon noch einmal reduciren. Je 50 g Ketongemenge werden mit je 150 g Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung 2 Stunden reducirt, der Aluminiumschlamm wird zweimal mit Aether ausgekocht. Man gewinnt etwa 40 g Rohisopulegon. Bei wiederholter Reduction nach demselben Verfahren bleiben ca. 35 g Rohisopulegon zurück, welches nunmehr pulegonfrei ist. Der Siedepunkt dieses Productes liegt bei 102—104° unter 14 mm Druck; α_D = — 19.5°.

Qualitativer Unterschied von Pulegon und Isopulegon. v. Baeyer und Henrich[1]) haben gezeigt, dass Pulegon mittels salpetriger Säure in Nitrosopulegon übergeführt werden kann. Zu diesem Ende werden 2 ccm Pulegon, 2 ccm Petroläther und 1 ccm Isoamylnitrit vermischt und unter guter Kühlung soviel rauch. Salzsäure eingetragen, wie an einem Glasstab hängen bleibt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das weisse Nitrosopulegon unter Blaufärbung der Lösung ab.

[1]) Diese Berichte 28, 652.

Wir fanden, dass Isopulegon bei dieser Methode nicht einmal eine Blaufärbung der Lösung verursacht. Die Probe auf Pulegon ist so empfindlich, dass man in Gemengen von Isopulegon mit 1 Procent Pulegon Letzteres noch sehr deutlich nachweisen kann. Man kann also diese Reaction sehr vortheilhaft anwenden, um sich von der Gegenwart des Pulegons im Rohisopulegon zu überzeugen.

Weitere Reinigung des Rohisopulegons. α-Isopulegonoxim, $C_{10}H_{17}NO$. Wir haben zuerst nach der Methode von Tiemann und Schmidt[1]) mittels Semicarbazidchlorhydrat das Roh-Isopulegon zu reinigen versucht; nach zahlreichen vergeblichen Bemühungen, auf diese Weise ein analysenreines Product zu gewinnen, fanden wir, dass sich sehr gut das Oxim zur Reinigung des α-Isopulegons verwenden lässt.

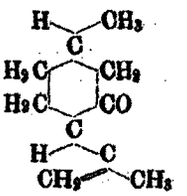
Dasselbe wird in gewöhnlicher Weise durch zweistündiges Kochen äquimolekularer Mengen Keton Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhalten und durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. Aus Petroläther krystallisirt das Oxim in schönen weissen Prismen vom Schmelzpunkt 120—121°; es ist identisch mit dem Isopulegonoxim (Schmp. 120—121°) aus Citronellal von Tiemann und Schmidt. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in der Kälte nur wenig aufgenommen, in alkoholischer Lösung durch verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen in die Componenten gespalten.

0.2072 g Sbst. (im Vacuum getr.): 15.2 ccm N (17°, 758.5 mm).

0.2015 g Sbst.: 0.1878 g H_2O, 0.531 g CO_2.

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 71.87, » 10.33, » 8.58.

α-Isopulegon,



Zerlegung des Oxims. 100 ccm 20-proc. Schwefelsäure werden auf 80—90° erwärmt und 20 g Oxim eingetragen. Die Reactionsmasse wird noch eine Weile unter Umschütteln im Wasserbad erwärmt, die sich oben abscheidende röthliche Oelschicht getrennt und mit Wasserdampf so lange destillirt, bis sich im Kühler Krystalle von unverändertem Oxim abzusetzen beginnen. Das Oel der Vorlage wird abgehoben und im Vacuum destillirt. Es siedet unter 13 mm

[1]) loc. cit.

Druck bei 98—100°. Das specifische Gewicht beträgt bei 19.5° 0.9192; $\alpha_D = -7°8'$. Isopulegon von Tiemann und Schmidt siedet unter 12 mm bei 90°, besitzt das spec. Gewicht 0.9213 bei 17.5° und $\alpha_D = +10.15°$. Das so gereinigte α-Isopulegon besitzt also eine geringere Drehung, als das zweimal reducirte Rohproduct ($\alpha_D = -19.5°$). Wir glauben nicht, dass diese Drehung der wirklichen Drehung des reinen *α-l*-Isopulegons entspricht, sondern dass die zur Invertirung benutzte Schwefelsäure eine inactivirende Wirkung besitzt. Wir beobachteten nämlich, dass *l*-α-Isopulegon bei mehrtägigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure schliesslich vollständig inactiv wird[1]). Aehnliche Verhältnisse hat bereits Beckmann[2]) beim Menthon festgestellt. α-Isopulegon entfärbt Brom in Eisessig, sowie verdünnte Permanganatlösung sofort und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit.

0.1681 g des bei 98—100° u. 18 mm Druck sied. Oeles: 0.1627 g H_2O, 0.4856 g CO_2.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 78.95, H 10.53.
Gef. » 78.78, » 10.75.

α-Isopulegonsemicarbazon, $C_{11}H_{19}N_3O$.

Diese Substanz wird bereitet aus reinem Isopulegon, Semicarbazidsulfat und Kaliumacetat nach Thiele und Baeyer. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeldrusen, ist löslich in kaltem wasserhaltigem Aether; von absolutem Alkohol, absolutem Aether und Petroläther wird sie schwer aufgenommen. Sie schmilzt bei 173—174° (u. Z.).

0.1553 g Sbst. (im Vacuum getr.): 27.4 ccm N (21°, 756 mm).
0.2168 g Sbst.: 0.5026 g CO_2, 0.1813 g H_2O.

$C_{11}H_{19}N_3O$. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.10.
Gef. » 63.19, » 9.29, » 20.07.

Umlagerung des α-Isopulegons.

Lässt man α-Isopulegon in alkoholischer Lösung mit Barytwasser 24 Stdn. stehen, so wird es quantitativ in rechtsdrehendes Pulegon umgelagert. Die Drehung des regenerirten Pulegons beträgt + 22.5° (+ 22.89°, Beckmann).

β-Isopulegon. Wie Eingangs erwähnt, erhielten wir bei der Darstellung des Isopulegons aus Citronellal, indem wir nach unserer Meinung genau die Methode von Tiemann und Schmidt befolgten, ein Keton, dessen Semicarbazon bei 183° schmolz, statt bei 172—173°. Dass dieses Semicarbazon die richtige Zusammensetzung hatte, zeigte uns eine Bestimmung des Stickstoffs:

[1]) Anm. Aus dem inactivirten α-Isopulegon wird durch Hydroxylamin wieder das Oxim vom Schmp. 120—121° zurückerhalten.
[2]) Ann. d. Chem. 250, 322. 289, 362.

0.124 g Sbst. (bei 100° getr.): 20.8 ccm N (15°, 773 mm).

$C_{11}H_{19}N_3O$. Ber. N 20.10. Gef. N 19.98.

Das Semicarbazon besitzt sonst alle von Tiemann und Schmidt angegebenen Eigenschaften.

Ebenso erhielten wir auch nur ein einheitliches Oxim vom Schmp. 143°, welches mit Wasserdampf allerdings schwer, aber vollständig übergetrieben werden kann, während nach Angabe der genannten Autoren das höher schmelzende Isopulegonoxim mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Die Substanz wird aus Petroläther in schönen Nadeln erhalten und gleicht dem von uns aus *α*-Isopulegon dargestellten Oxim vom Schmp. 120—121° ausserordentlich.

0.1958 g Sbst. (im Vacuum getr.): 14.8 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.54.

Wir haben hier augenscheinlich durch Zufall, sei es durch irgend welche Aenderung der Temperaturen bei der Condensation des Citronellals mit Essigsäureanhydrid oder der Oxydation des Isopulegols, ein anderes Product erhalten, als Tiemann und Schmidt seinerzeit in Händen gehabt haben. So viel ist gewiss, dass Hr. Prof. Tiemann, als er seinen früheren Versuch auf unseren Befund hin in seinem Privatlaboratorium wiederholen liess, ein Keton erhielt, welches ein Semicarbazon vom Schmp. 172—173° und 2 Oxime gemäss den alten Angaben lieferte. Dieses Semicarbazon liess sich aber durch wasserhaltigen Aether[1]) leicht in ein Semicarbazon vom Schmp. 182—183° und eines vom Schmp. 173—174° trennen. Das letztere, in Aether lösliche, ist identisch mit dem des *α*-Isopulegons aus Hydrobrompulegon. Beim Zusammenreiben gleicher Theile der beiden Substanzen von verschiedener Herkunft konnten wir keine Schmelzpunkterniedrigung feststellen. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die physikalischen Angaben über das durch das Semicarbazon gereinigte Isopulegon aus Citronellal revidirt werden müssen. Der Siedepunkt unseres reinen *α*-Isopulegons liegt etwas höher, als derjenige des Citronellal-Isopulegons. Der Grund ist vielleicht darin zu suchen, dass das Gemenge der nicht enantiomorphen Ketone niedriger siedet.

Nachschrift. Während ich mit der Drucklegung dieser Arbeit beschäftigt bin, erhalte ich die erschütternde Nachricht von dem Tode

[1]) Anm. Wir untersuchten inzwischen auch andere Semicarbazone in der Terpenreihe, indem wir sie mit wässrigem Aether behandelten. So fanden wir, dass das von Wallach beschriebene Dihydrocarvonsemicarbazon, mit Aether gewaschen, bei 201—202° schmilzt und nicht bei 189—191°, wie Wallach (diese Berichte 28, 2141) beobachtete. Wahrscheinlich existiren 4 optisch-active Dihydrocarvone.

meines hochverehrten Freundes, Hrn. Prof. Tiemann, der sich für dieselbe bis zuletzt interessirte. Er beabsichtigte, selbst eine Revision der das Isopulegon betreffenden physikalischen Constanten vorzunehmen, weshalb ich dieselbe bisher nicht ausgeführt habe.

Harries.

497. K. Auwers und S. Daecke: Ueber die Einwirkung von Brom auf Oxybenzylalkohol.

(Eingegangen am 28. November.)

Während das Verhalten des einfachsten *o*-Phenolalkohols, des Saligenins, gegen Brom vor einiger Zeit von Auwers und Böttner[1]) geprüft worden ist, sind von den Paraverbindungen bis jetzt nur verhältnissmässig complicirt zusammengesetzte Körper zur Untersuchung gelangt. Um festzustellen, ob die an diesen Verbindungen beobachteten Erscheinungen in gleicher Weise auch bei dem einfachsten Vertreter dieser Körpergruppe auftreten, haben wir die Einwirkung von Brom auf den *p*-Oxybenzylalkohol studirt.

Nach Analogien war zu erwarten, dass der Alkohol in *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl zwei Bromatome aufnehmen, und der hierbei frei werdende Bromwasserstoff die Hydroxylgruppe der Seitenkette durch Brom ersetzen würde:



Das Reactionsproduct sollte, wie die Formel andeutet, ein alkaliunlösliches Tribromid mit einem leicht beweglichen Bromatom sein.

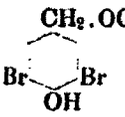
In der That verläuft die Reaction in der angegebenen Weise, und das entstandene *m,m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid schliesst sich in seinem chemischem Verhalten grösstentheils eng an die früher untersuchten *p*-Phenolbromide an.

Von wässrigen Alkalien wird das Bromid nicht aufgenommen, bei längerer Berührung jedoch zersetzt. Alkohole und wässriges Aceton spalten schon in der Kälte Bromwasserstoff ab und verwandeln das Bromid in alkalilösliche Derivate des Dibrom-*p*-oxybenzylalkohols oder in diesen selbst. Ebenso setzen sich organische Basen wie Anilin, Dimethylanilin u. A. sofort mit dem Tribromid um, wobei gleichfalls unter Austausch des beweglichen Bromatoms

[1]) Ann. d. Chem. 302, 131.

gegen einen basischen Rest Substanzen von Phenolcharakter entstehen. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Bromid ohne Austritt von Brom eine Acetylverbindung.

Nur eine Reaction, die zu den für die Para-Phenolbromide typischen gehört, bietet beim Dibrom-*p*-oxybenzylbromid eine Abweichung gegenüber dem Verhalten der complicirteren analogen Verbindungen. Im Allgemeinen liefern bekanntlich Substanzen wie das Pseudocumenoltribromid, Mesitoltribromid u. A. bei der Umsetzung mit Natriumacetat Acetylverbindungen, die, wie die Bromide, unlöslich in Alkalien, empfindlich gegen Alkohole und wässriges Aceton u. s. w. sind. Auch das Dibrom-*p*-oxybenzylbromid reagirt in essigsaurer Lösung augenblicklich mit Natriumacetat, das Reactionsproduct löst sich jedoch klar in verdünnter Natronlauge und wird von Alkoholen und wässrigem Aceton in der Kälte nicht angegriffen. Erst wenn man den Körper stundenlang in alkoholischer Lösung kocht, wird die Acetylgruppe abgespalten und der Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols gebildet. Die Substanz ist somit als die normale Acetylverbindung des genannten Alkohols aufzufassen von der Formel:



Aehnliches ist auch bei einzelnen complicirteren Körpern beobachtet worden. Es geht daraus hervor, dass das chemische Verhalten derartiger Acetate, ähnlich wie dasjenige der Meta-Phenolbromide, von der Natur und Stellung der anderen Kernsubstituenten wesentlich beeinflusst wird.

Darstellung des *p*-Oxybenzylalkohols.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, das Ausgangsmaterial, den *p*-Oxybenzylalkohol, aus dem *p*-Oxybenzaldehyd durch Reduction oder Einwirkung von Alkalien in befriedigender Ausbeute zu erhalten, wurde die Verbindung nach dem von Hutchinson[1]) vorgeschlagenen Verfahren durch Reduction von *p*-Oxybenzamid mit Natriumamalgam dargestellt. Diese Methode ist zwar etwas umständlich und zeitraubend, gestattet aber, grössere Quantitäten des Alkohols ohne allzu grosse Kosten herzustellen.

p-Oxybenzoësäure wurde zunächst in üblicher Weise durch Digestion mit überschüssigem Alkohol und etwas Schwefelsäure in ihren Aethylester verwandelt. Das Rohproduct war für die Weiterverarbeitung genügend rein.

[1]) Diese Berichte 24, 175.

Zur Umwandlung des Esters in das Amid verfuhr man nach der von Hartmann[1]) gegebenen Vorschrift. Da es sich jedoch um Herstellung grösserer Mengen Amid handelte, wurde nicht in Glasröhren, sondern in einer mit Blei gedichteten Ullmann'schen Röhre gearbeitet.

In dieser Röhre wurden 100 g Ester und 350 g 33-procentiges wässriges Ammoniak (spec. Gew. 0.88) 18 Stunden lang im Oelbad auf etwa 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in einer Porzellanschale stark eingedampft, der entstandene Krystallkuchen von beigemengtem Oel durch Absaugen befreit und aus heissem Wasser, gewöhnlich nach Kochen mit Thierkohle, umkrystallisirt. Zur Ueberführung in den Oxyalkohol konnte das einmal umkrystallisirte Amid benutzt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte die Substanz den von Hartmann angegebenen Schmp. 162°.

Für die Reduction zum Oxyalkohol löste man 10 g Amid in einem grossen Filtrirstutzen in 100 ccm Alkohol und gab 700 ccm Wasser hinzu; diese Lösung wurde dann nach und nach mit 600 g 2½-procentigem Natriumamalgam und soviel Schwefelsäure, als zur schwach sauren Reaction eben erforderlich war, versetzt; mit neuem Zusatz von Amalgam wartete man so lange, bis keine Gasblasen mehr aufstiegen, und nur Quecksilber am Boden des Gefässes lag. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass die Lösung nur eben sauer ist, da der Oxyalkohol von Säuren sehr leicht in harzige Producte umgewandelt wird.

War alles Amalgam eingetragen, so neutralisirte man mit Soda und dampfte die Lösung des Oxyalkohols bis auf etwa ⅔ ihres Volumens auf dem Wasserbade ein. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert und etwa auskrystallisirtes Glaubersalz und die abgeschiedenen Oeltropfen abfiltrirt. Die klare Lösung des Oxyalkohols wurde etwa 40 Mal mit wenig Aether ausgeschüttelt, wobei die beiden ersten Auszüge gesondert verarbeitet wurden, da sie viel harzige Bestandtheile enthielten. Der Aether wurde mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet, abgedampft, die im Kolben sich abscheidenden Krusten aus Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Der Schmelzpunkt dieses Productes schwankte zwischen 112° und 118°. Der vollständig reine Oxyalkohol krystallisirt aus Wasser in grossen, farblosen Prismen und derben Nadeln, die constant bei 124.5—125.5° schmelzen, während Biedermann[2]) und Hutchinson 110° angeben.

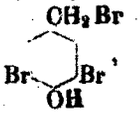
Sollte der Oxyalkohol durch Zersetzungsproducte, die sich häufig beim Aufbewahren der nicht vollständig reinen Substanz bilden und

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 16, 48. [2]) Diese Berichte, 19, 2374.

dem Alkohol einen süsslichen Geruch verleihen, harzig werden, so kann man ihn leicht davon befreien, indem man ihn mit Aether verreibt und scharf absaugt; er wird dann wieder weiss und körnig.

Aus 2 kg Säure erhielten wir 2 kg Ester und daraus 650 g Amid. Diese ergaben 160 g Alkohol. Die Ausbeute betrug bei der ersten Operation 80 pCt., bei der zweiten 45 pCt., bei der letzten 35 pCt. der Theorie.

m, *m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid,



2 g *p*-Oxybenzylalkohol (1 Mol.) werden in 3 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten unter lebhaftem Umschütteln und Kühlen durch Eiswasser mit 4 ccm einer Lösung aus gleichen Theilen Brom und Eisessig (2 Mol. Brom) tropfenweise versetzt. Beim Zusatz der zweiten Hälfte der Bromlösung braucht nicht mehr gekühlt zu werden. Die goldgelbe bis weinrothe Lösung erhitzt man alsdann auf dem Wasserbad, bis sich Krystalle ausscheiden, lässt erkalten, filtrirt und krystallisirt das Product aus Eisessig, oder, bei der Darstellung grösserer Mengen, aus Benzol um.

Die einmal umkrystallisirte Substanz schmilzt in der Regel bei 144—147° und kann für die meisten Versuche verwendet werden.

120 g Oxyalkohol lieferten 210 g Tribromid; d. h. etwa 70 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Ganz rein erhält man den Körper durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Ligroïn in Form von feinen, weissen Nadeln, die constant bei 149—150° schmelzen.

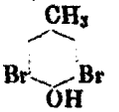
Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in derben, glänzenden Prismen. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Aether, schwer in kaltem Benzol, Eisessig und Ligroïn, während sie in der Wärme, namentlich von den beiden ersteren, leicht aufgenommen wird.

0.1738 g Sbst.: 0.1528 g CO_2, 0.0298 g H_2O.

0.1663 g Sbst.: 0.2729 g AgBr.

$C_7H_5OBr_3$. Ber. C 24.35, H 1.45, Br 69.56.
Gef. » 23.97, » 1.91, » 69.82.

Durch Reductionsmittel wird die Verbindung in das von Werner[1]) aus *p*-Kresol dargestellte Dibrom-*p*-kresol,



übergeführt.

[1]) Bull. de la soc. chim. 46, 278.

2 g Bromid wurden in Aether gelöst und mit Bromwasserstoffsäure und etwas granulirtem Zink versetzt. Nach etwa 3 Stunden goss man die ätherische Lösung ab und liess sie freiwillig verdunsten. Der Rückstand bildete ein braunes Oel, das zur Reinigung mit Wasserdampf überdestillirt wurde. Das übergehende Oel erstarrte beim Stehen auf Eis, namentlich beim Kratzen mit einem scharfen Glasstabe zu farblosen, langen Nadeln, die den von Werner angegebenen Schmp. 47—48° zeigten und auch sonst mit einem nach der Werner'schen Vorschrift hergestellten Präparat übereinstimmten.

Zur Umwandlung in seine

Acetylverbindung, $C_6H_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_3O$,

kocht man 10 g Tribromid etwa 2 Stunden lang mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und lässt die Flüssigkeit auf einem grossen Uhrglas im Vacuumexsiccator über Kalk stehen. Nach einigen Stunden, manchmal aber erst nach ein bis zwei Tagen, scheidet sich das Acetat in grossen, plattenförmigen Krystallen aus, die meist mit einer braunen Schmiere überzogen sind. Man presst sie auf Thon ab, wobei sie vollständig weiss werden, und krystallisirt sie aus Ligroïn um.

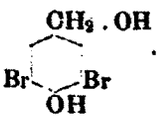
Der Körper bildet grosse, keilförmige, wasserhelle Krystalle, die mitunter centimeterlang werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 76.5—77.5°. Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie Ligroïn nehmen die Substanz in der Kälte schwer auf; in den übrigen organischen Mitteln ist sie sehr leicht löslich.

10 g Bromid gaben 8 g Acetat, d. h. 75 pCt. der theoretischen Menge.

0.2177 g Sbst.: 0.2234 g CO_2, 0.0442 g H_2O.
0.1488 g Sbst.: 0.2154 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br_3$. Ber. C 27.90, H 1.81, Br 62.01.
Gef. » 27.99, » 2.26, » 61.55.

m, *m*-Dibrom-*p*-oxybenzylalkohol,



Die Lösung von 1 Theil Tribromid in der 10-fachen Menge Aceton versetzt man unter Umschütteln tropfenweise mit Wasser, bis Trübung eintritt, entfernt diese wieder durch wenig Aceton und lässt die Mischung etwa 5—6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Lässt man die Lösung dann eindunsten, so hinterbleiben Krystallrosetten, die aus Benzol umkrystallisirt werden.

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt etwa 65 pCt. der Theorie.

Derbe, farblose Tafeln und glänzende Blättchen vom Schmp. 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Aether schon in der Kälte,

schwer in kaltem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroïn. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz roth.

0.1936 g Sbst.: 0.2136 g CO_2, 0.0367 g H_2O.
0.2086 g Sbst.: 0.2785 g AgBr.

$C_7H_6O_2Br_2$. Ber. C 29.79, H 2.13, Br 56.74.
Gef. » 30.09, » 2.11, » 56.79.

Die Aether des Dibrom-*p*-oxybenzylalkohols entstehen, wenn das Tribromid in den betreffenden Alkoholen gelöst wird. Schon in der Kälte vollzieht sich die Umsetzung in kürzester Zeit; bei Verarbeitung grösserer Mengen kocht man das Bromid einige Minuten mit dem Alkohol, lässt erkalten und fällt das Reactionsproduct mit Wasser aus.

Der Methyläther, $C_6H_2Br_2(OH).CH_2.OCH_3$, krystallisirt aus Ligroïn in glänzenden, flachen Nadeln vom Schmp. 71—72°. Der Körper ist in sämmtlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, bereits in der Kälte leicht löslich.

0.1851 g Sbst.: 0.2349 g AgBr.

$C_8H_8O_2Br_2$. Ber. Br 54.05. Gef. Br 54.00.

Durch blosse Digestion mit Methylalkohol auf dem Wasserbade kann man diesen Methyläther aus dem oben beschriebenen Phenolalkohol nicht gewinnen, wohl aber, wenn man beide Substanzen mit einander im Rohr auf 130—140° erhitzt.

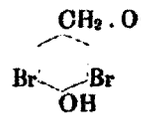
Den Aethyläther, welcher dem Methyläther in jeder Beziehung ähnlich ist, erhält man aus Ligroïn in feinen, weissen Prismen, die bei 93.5—94.5° schmelzen.

0.1809 g Sbst.: 0.2196 g AgBr.

$C_9H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 51.60. Gef. Br 51.65.

Acetylverbindungen des *m*,*m*-Dibrom-*p*-oxybenzylalkohols.

Durch Einwirkung von Natriumacetat auf das Tribromid entsteht die Monoacetylverbindung von der Formel



Man löst 5 Theile Tribromid (1 Mol.) in heissem Eisessig, fügt eine concentrirte essigsaure Lösung von 4 Theilen wasserfreiem Natriumacetat (3/4 Mol.) hinzu, kocht eine Minute, lässt erkalten, fällt das Reactionsproduct mit Wasser aus und trocknet es auf dem Wasserbade. Kocht man darauf die graugelbe Masse mit Benzol aus, so krystallisirt beim Erkalten ein Product vom Schmp. 112—113° aus, das zur Weiterverarbeitung genügend rein ist.

Das völlig reine Acetat krystallisirt aus Ligroïn in derben, weissen Prismen oder feinen Nadeln, die constant bei 114.5—115.5° schmelzen. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzol und Ligroïn, wird die Verbindung bereits in der Kälte leicht aufgenommen.

Aus 20 g Tribromid erhält man etwa 15 g Acetylverbindung vom Schmp. 112—113°, d. h. 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

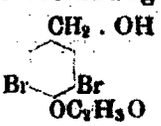
0.1214 g Sbst.: 0.1418 g AgBr.
0.1112 g Sbst.: 0.1287 g AgBr.

$C_9H_8O_3Br_2$. Ber. Br 49.89. Gef. Br 49.69, 49.25.

Verreibt man das Acetat innig mit Wasser, setzt einen Tropfen Kalilauge hinzu und schüttelt um, so entsteht eine klare Lösung, aus der man mit Salzsäure bei grosser Verdünnung und raschem Arbeiten die unveränderte Verbindung wieder ausfällen kann. Lässt man dagegen eine nicht zu verdünnte Lösung des Acetats in Alkali auch nur wenige Secunden stehen, so erhält man beim Ausfällen eine Mischung des unveränderten Körpers mit einer bei etwa 240—250° unter Zersetzung schmelzenden, rothbraunen, amorphen Substanz, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Von dem hochschmelzenden Product tritt um so mehr auf, je concentrirter die Lösung ist und je länger das Alkali eingewirkt hat. Eine concentrirte alkalische Lösung des Acetats verwandelt sich im Lauf von einigen Minuten in eine violette Gallerte, die vollständig aus jenem hochschmelzenden Körper besteht.

In der Kälte wird das Monoacetat durch Alkohole nicht verändert, kocht man es aber andauernd mit denselben, so wird es in die betreffenden Aether verwandelt, Beispielsweise wurde durch 7-stündiges Kochen einer methylalkoholischen Lösung des Acetats der Methyläther vom Schmp. 71° erhalten.

Eine isomere Acetylverbindung von der Formel



erhält man, wenn man die weiter unten beschriebene Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxybenzyljodids, $C_6H_2Br_2(OH)CH_2J$, in acetonischer Lösung mit der berechneten Menge frischgefällten, feuchten Silberoxyds mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen lässt. Sobald die Umsetzung vollendet ist, filtrirt man vom Jodsilber ab, wäscht mit heissem Aceton nach und lässt das Filtrat freiwillig eindunsten. Der Rückstand wird mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und abermals verdunstet. Die so erhaltene Acetylverbindung stellte ein zähes, hell-

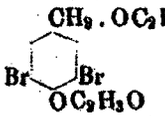
gelbes Oel dar, das auch bei längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

0.2308 g Sbst.: 0.2680 g AgBr.

$C_9H_8O_3Br_2$. Ber. Br 49.39. Gef. Br 49.41.

Durch Digestion mit alkoholischem Kali gewinnt man aus der Verbindung den Dibrom-*p*-oxybenzylalkohol (Schmp. 116—117°).

Kocht man das eine oder das andere der beiden isomeren Monoacetate mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, so entsteht die Diacetylverbindung von der Formel

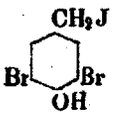


Lange schiefe Prismen aus Methylalkohol. Schmp. 68—70°. In der Kälte schwer löslich in Ligroïn, Petroläther, Aethyl- und Methyl-Alkohol, leicht in den übrigen organischen Mitteln.

0.2100 g Sbst.: 0.2154 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_4Br_2$. Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.64.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxybenzylbromids in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge essigsauren Silbers digerirt. Natürlich kann man das Diacetat auch durch längeres Erhitzen des Phenolalkohols vom Schmp. 116—117° darstellen; kocht man den Alkohol nur kurz mit Essigsäureanhydrid auf, so entsteht das oben beschriebene alkalilösliche Monoacetat. Alkoholisches Kali verseift das Diacetat zum Phenolalkohol.

m, *m*-Dibrom-*p*-oxybenzyljodid, 

Wenn man in eine concentrirte essigsaureLösung des Diacetates, die auf 80° erwärmt ist, Jodwasserstoff einleitet, so färbt sich die Lösung dunkel, und nach etwa einer Stunde erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallkuchen. Man saugt ab und krystallisirt die Masse nach dem Trocknen auf dem Wasserbade aus Benzol um. Das Jodid bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 148—149°[1]).

In Ligroïn ist die Verbindung schwer löslich, ebenso im kalten Eisessig und Benzol; in der Hitze wird sie von letzteren beiden Mitteln leicht aufgenommen.

0.1763 g Sbst.: 0.1049 g AgJ.

$C_7H_5OBr_2J$. Ber. J 32.40. Gef. J 32.15.

---

[1]) Da nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung stand, die nicht öfter umkrystallisirt werden konnte, ist es nicht ausgeschlossen, dass der angegebene Schmelzpunkt ein wenig zu niedrig ist.

Behandelt man das Diacetat vom Schmp. 68—70° nicht in der Wärme, sondern in der Kälte mit Jodwasserstoff, so entsteht an Stelle des Jodids dessen Acetylverbindung, $C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)CH_2J$.

Man leitet auf eine concentrirte essigsaure Lösung des Diacetates, die mit Wasser gekühlt wird, einen mässigen Strom von Jodwasserstoff. Unter Dunkelwerden der Lösung wird das Gas absorbirt und nach etwa einer halben Stunde scheiden sich Nadeln des acetylirten Jodids ab. Man filtrirt, wäscht mit wenig kaltem Eisessig nach und krystallisirt den Körper aus Ligroïn um.

Feine, weisse Nadeln, die constant bei 94—95° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroïn.

0.2022 g Sbst.: 0.1070 g AgJ.

$C_9H_7O_2Br_2J$. Ber. J 29.26. Gef. J 28.60.

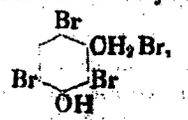
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

498. K. Auwers und W. Richter: Ueber die Einwirkung von Brom auf *m*-Oxybenzylalkohol.

(Eingegangen am 28. November.)

Im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren, dem *p*-Oxybenzylalkohol und dem Saligenin, liefert der *m*-Oxybenzylalkohol bei der Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung ein alkalilösliches Reactionsproduct, das als Tribrom-*m*-oxybenzylbromid,



aufzufassen ist und den Charakter eines echten Phenols besitzt.

Von verdünnten wässrigen Alkalien wird die Substanz leicht aufgenommen und wird auch nach längerem Stehen — etwa 1 Stunde — der Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Allmählich wirkt das Alkali natürlich ein und wandelt das Bromid unter Abspaltung von Bromwasserstoff in eine amorphe, schwer lösliche, hoch schmelzende Masse um. Das Bromatome der Seitenkette kann zwar in normaler Weise gegen Reste von Alkoholen, Säuren u. s. w. ausgetauscht werden, jedoch verlaufen alle diese Umsetzungen langsam und müssen durch Erhitzen unterstützt werden.

Wie das Bromid, sind auch das entsprechende Chlorid und Jodid normale Phenole und verhalten sich ganz ähnlich wie das Bromid.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche, der *m*-Oxybenzylalkohol, wurde nach den Angaben von v. d. Velden[1]) durch Reduction von *m*-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung dargestellt[2]). Die Vorschrift wurde in allen Punkten eingehalten, nur wurde zum Schluss, um ein ganz reines Präparat zu gewinnen, der Alkohol längere Zeit in trocknem Aether mit Thierkohle gekocht. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine rein weisse Krystallmasse zurück, die den richtigen Schmp. 67° besass.

Die Ausbeuten betrugen durchschnittlich $^1/_5$ der angewandten Säuremenge, wenn die Säure in Portionen von 20 g verarbeitet wurde. Bei Anwendung grösserer Mengen sank die Ausbeute.

Tribrom-*m*-oxybenzylbromid, $C_6HBr_3(OH)CH_2Br$. Zu einer Lösung von *m*-Oxybenzylalkohol (1 Mol.) in wenig heissem Eisessig lässt man Brom (3 Mol.), das mit dem vierfachen Volumen Eisessig verdünnt ist, fliessen und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis die bald beginnende Abscheidung von Krystallen nicht mehr zunimmt. Man lässt darauf erkalten, filtrirt den Körper ab und krystallisirt ihn aus Eisessig um.

Seidenglänzende, feine Nadeln vom Schmp. 149°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Ligroïn und Petroläther. Unzersetzt löslich in Alkalien.

0.1190 g Sbst.: 0.2116 g AgBr.

$C_7H_4OBr_4$. Ber. Br 75.46. Gef. Br 75.67.

Reducirt man das Bromid durch kurzes Aufkochen mit Zinkstaub und Eisessig, so entsteht das bekannte Tribrom-*m*-kresol, das nach Claus und Hirsch[3]) bei 82° schmilzt. Wir fanden den Schmelzpunkt 2° höher, sowohl an einem durch Reduction, als auch an einem durch Bromirung von *m*-Kresol gewonnenen Präparat.

Die Acetylverbindung des Bromids, durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Eisessig in kleinen, glänzenden Nädelchen. Schmp. 104°. Mässig löslich in der Kälte in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn.

0.0726 g Sbst.: 0.1168 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_4$. Ber. Br 68.66. Gef. Br 68.47.

Tribrom-*m*-oxybenzylalkohol, $C_6HBr_3(OH)CH_2.OH$. Diesen Körper gewinnt man am bequemsten durch Verseifung seines Acetates (siehe unten) mit alkoholischer Natronlauge.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 165.

[2]) Für die Ueberlassung eines grösseren Quantums *m*-Oxybenzoësäure sind wir der Direction der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. zu grossem Danke verpflichtet.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 59.

Feine Nädelchen aus Benzol. Schmp. 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, mässig in Eisessig, schwer in kaltem Benzol, leicht in heissem; sehr schwer in Ligroïn. Löst sich, im Gegensatz zur bromfreien Stammsubstanz, farblos in concentrirter Schwefelsäure.

0.0948 g Sbst.: 0.1484 g AgBr.

$C_7H_5O_2Br_3$. Ber. Br 66.48. Gef. Br 66.62.

Der Alkohol lässt sich durch directe Einwirkung von Methyl- und Aethyl-Alkohol nur schwierig ätherificiren. Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, dass er beim Erhitzen mit überschüssigem Methylalkohol bis auf 140° keine Veränderung erleidet; erst als das Gemisch im Rohr auf 160—170° erhitzt worden war, hatte sich ein öliger Körper gebildet, der vermuthlich der gesuchte Methyläther war.

Der Essigsäureester des Alkohols, das Tribrom-*m*-oxybenzylacetat, $C_6HBr_3(OH)CH_2.OC_2H_3O$, entsteht, wenn das dreifach gebromte *m*-Oxybenzylbromid in essigsaurer Lösung 2—3 Stunden mit überschüssigem Natriumacetat gekocht wird. Man fällt das Reactionsproduct mit Wasser aus und krystallisirt es aus verdünnter Essigsäure um.

Feine Nädelchen vom Schmp. 133°. In den meisten Mitteln leicht löslich, schwer in Ligroïn und Petroläther.

0.0866 g Sbst.: 0.1214 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br_3$. Ber. Br 59.55. Gef. Br 59.65.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Substanz in das Diacetat des Tribrom-*m*-oxybenzylalkohols verwandelt. Der Körper blieb lange ölig, konnte aber schliesslich durch Verdunstung einer trocknen ätherischen Lösung zum Erstarren gebracht werden und liess sich dann aus einer Mischung von Aether und Petroläther umkrystallisiren.

Kleine Prismen vom Schmp. 83—84°. Schwer löslich in Petroläther, sonst meist leicht oder ziemlich leicht löslich.

Tribrom-*m*-oxybenzylchlorid, $C_6HBr_3(OH)CH_2Cl$. Leitet man in eine concentrirte, heisse, essigsaure Lösung des Tribrom-*m*-oxybenzylalkohols trocknes Salzsäuregas ein, so scheiden sich bald Krystalle ab. Nimmt deren Menge nicht mehr zu, so lässt man erkalten, filtrirt und krystallisirt die Substanz aus verdünnter Essigsäure um.

Feine Nädelchen, die bei 133° schmelzen. Löslichkeit ähnlich wie die des entsprechenden Bromids. Löst sich ohne Zersetzung in wässrigen Alkalien.

0.1098 g Sbst.: 0.0422 g AgCl.

$C_7H_4OClBr_3$. Ber. Cl 9.35. Gef. Cl 9.51.

Tribrom-*m*-oxybenzyljodid, $C_6HBr_3(OH)CH_2J$. Man kann diese Verbindung analog der vorigen durch Einleiten von Jodwasserstoff in eine essigsaure Lösung des gebromten Oxyalkohols darstellen. Vortheilhafter gewinnt man sie indessen direct aus dem Tribrom-*m*-oxybenzylbromid, indem man eine concentrirte alkoholische Lösung dieses Körpers mit einer concentrirten wässrigen Lösung der äquimolekularen Menge Jodkalium durchschüttelt. Das Jodid fällt rasch aus, wird abgesaugt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt.

Seidenglänzende, federförmig verwachsene Nadeln. Schmp. 146°. Leicht löslich in Benzol und Aether, mässig in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Gegen Alkalien verhält sich die Substanz ebenso wie das Bromid und Chlorid.

0.1042 g Sbst.: 0.0525 g AgJ.

$C_7H_4OBr_3J$. Ber. J 26.97. Gef. J 27.24.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

499. Carl Neuberg: Ueber die Reinigung der Osazone und zur Bestimmung ihrer optischen Drehungsrichtung.

(Mittheilung aus dem chem. Labor. des patholog. Instituts zu Berlin.)

(Eingegangen am 16. November.)

Die Reinigung und optische Untersuchung der Osazone wird oft durch ihre geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien erschwert. Durch die im Folgenden beschriebene Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel, das zu diesem Zweck bisher nicht in Vorschlag gebracht zu sein scheint, gelingt es in den meisten Fällen, die erwähnten Schwierigkeiten zu beheben.

Die Löslichkeit in Pyridin scheint eine gemeinsame Eigenschaft aller Osazone zu sein, wenigstens hat sich bisher kein unlösliches oder auch nur schwer lösliches finden lassen, vielmehr besitzen die Osazone, substituirte und unsubstituirte, der verschiedensten Kohlehydrate annähernd gleiche Löslichkeit. 1 g Pyridin nimmt in der Kälte ungefähr 0.25 g, bei seinem Siedepunkt etwa 0.6 g Phenylglucosazon auf.

Bei dieser erheblichen Löslichkeit und einer häufig vorhandenen Neigung zur Uebersättigung lässt sich eine directe Krystallisation aus reinem Pyridin bei kleinen Mengen überhaupt nicht bewerkstelligen; dagegen lässt sich eine Reinigung auf einem der folgenden Wege ausführen.

Schon ein geringer Pyridinzusatz erhöht stark die Löslichkeit von Osazonen in allen in Frage kommenden Solventien, wie Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester, Chloroform etc., und

durch geeignete Mischungsverhältnisse lassen sich leicht die günstigsten Bedingungen für das Umkrystallisiren selbst sehr schwer löslicher Osazone schaffen.

Schneller gelangt man häufig zum Ziel, wenn man die gesättigte Lösung des Osazons in Pyridin mit viel eines indifferenten Lösungsmittels versetzt. Hierdurch wird das Osazon fast vollkommen gefällt und lässt sich so, nöthigenfalls durch Wiederholung der Operation, bald rein gewinnen. Als Fällungsmittel sind die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, Ligroïn und Aether[1]) fast stets anwendbar. Manchmal bewährt sich auch Wasser gut zu diesem Zwecke. Dasselbe fällt zwar einige Osazone bisweilen amorph, doch nehmen sie bei längerem Verweilen unter dem wässrigen Pyridin meist krystallinische Structur an.

Da Pyridin mit der Mehrzahl der gebräuchlichen Solventie in jedem beliebigen Verhältniss mischbar ist, können die besprochenen Methoden mannigfach abgeändert werden. Durch geeignete Auswahl des Fällungsmittels gelingt bei der beschriebenen Anwendung von Pyridin auch meistens die Beseitigung des unliebsamen gelatinösen Zustandes, der zuweilen bei aus unreinen Lösungen ausfallenden Osazonen auftritt.

In jeder Beziehung ebenso verhalten sich die Hydrazone und Hydrazide.

Die grosse Aufnahmefähigkeit des Pyridins für Osazone legt es nahe, sich desselben auch als Lösungsmittel für diese Verbindungen bei der Untersuchung ihres optischen Verhaltens zu polarisirtem Licht zu bedienen. Da die mit Pyridin gereinigten Osazone, namentlich die mit Wasser und Ligroïn gefällten, sich durch eine helle Farbennuance auszeichnen, liegen hier die Verhältnisse besonders günstig.

Einmal kann man in den Fällen, wo die Drehung zweifelhaft ist, Lösungen in Pyridin von ziemlicher Concentration und guter Durchsichtigkeit herstellen, ferner konnte niemals die Erscheinung der Multirotation wahrgenommen werden, sondern solche Lösungen activer Osazone zeigten sofort ein unveränderliches Drehungsvermögen. Ferner wirkt Pyridin chemisch nicht auf die fraglichen Verbindungen, die Lösungen sind bei Luftabschluss mehrere Tage, wahrscheinlich sogar unbegrenzt, haltbar und scheiden das aufgenommene Osazon bei Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels, wie beschrieben, fast quantitativ wieder aus, eine Eigenschaft, die sich bei geringen Mengen kostbarer Substanz als besonders schätzbar erweist, da letztere für die Analyse nicht verloren geht.

Es zeigt sich nun, dass Lösungen in reinem Pyridin nicht immer die grösste Drehung aufweisen, vielmehr hat sich eine Mischung von

[1]) Die von Hyde in diesen Berichten 32, 1810 ff., beschriebenen Nitrophenylosazone konnten nur durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Aether rein erhalten werden.

reinem Pyridin[1]) und absolutem Alkohol als zweckmässig erwiesen. (Siehe folgende Tabelle.)

Nicht nur der Betrag, sondern auch die Richtung der Drehung ist hierbei eine andere, wie bei Verwendung von Alkohol oder Eisessig.

So dreht das Phenylosazon der gewöhnlichen *d*-Galactose im Pyridin-Alkohol-Gemisch rechts, in Eisessig ist es erst bei hoher Concentration activ und zwar linksdrehend.

Während *l*-Arabinosazon in alkoholischer Lösung nach anfänglicher Rechtsdrehung schnell inactiv wird, dreht seine Lösung in Pyridin-Alkohol constant erheblich rechts. Dagegen zeigt hierin das Osazon der gewöhnlichen Xylose nur eine geringe Drehung, während es in rein alkoholischer Lösung stark links dreht. Maltosazon zeigt in Pyridin-Alkohol Rechtsdrehung, in Eisessig Linksdrehung; Milchzuckerphenylosazan ist — bis zu einer Concentration von 3 pCt. jedenfalls — inactiv, während es in Eisessig linksdrehend ist.

Um vergleichbare Werthe zu erhalten, wurden stets 0.2 g Substanz in einem Gemisch von 4.0 ccm des wie beschrieben gereinigten Pyridins und 6,0 ccm käuflichen absoluten Alkohols[2]) gelöst und im Decimeterrohr bei Natrium-Licht in einem Laurent'schen Halbschattenapparat von Schmidt & Haentsch beobachtet.

So ergaben sich für einige Substanzen aus der Reihe der Kohlehydrate aus mehreren Bestimmungen unter den angegebenen Bedingungen (je 0.2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol) folgende Durchschnittszahlen:

l-Arabinosephenylosazon	+ 1° 10′
l-Arabinose-*p*-bromphenylosazon	+ 0° 28′
Xylosephenylosazon	− 0° 15′
Xylose-*p*-bromphenylosazon	± 0°
Rhamnosephenylosazon	+ 1° 24′
d-Glucosephenylosazon	− 1° 30′
d-Glucose-*p*-bromphenylosazon	− 0° 31′
d-Galactosephenylosazon	+ 0° 48′
Sorbinosephenylosazon	− 0° 15′
Maltosephenylosazon	+ 1° 30′
Lactobiosephenylosazon	± 0°
Glucuronsaures *p*-Bromphenylhydrazin[3])	− 7° 25′

[1]) Zu diesen Versuchen wurde das käufliche Pyridin verwandt, das durch einmalige Rectification über festem Kali noch gereinigt wurde. Es ist stets auf seine völlige optische Inactivität zu prüfen. In den gebräuchlichen Polarisationsröhrchen wird die Dichtung meistens durch Ringe aus Kautschuk bewerkstelligt; es empfiehlt sich, diese durch solche aus Asbest zu ersetzen, da Pyridin Kautschuk angreift, wodurch sich die Flüssigkeit dunkel färbt.

[2]) Dieses Verhältniss wurde gewählt, weil in dieser Mischung von Alkohol und Pyridin die angegebene Osazonmenge schon in der Kälte beim Schütteln löslich ist.

[3]) Gemeint ist der in diesen Berichten 32, 2395—2398 von mir beschriebene Körper, der vielleicht das Bromphenylhydrazinsalz der Glucuronsäure darstellt.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Unterschiede in Richtung und Grösse der Drehung für die untersuchten Verbindungen ziemlich erheblich sind, und dass man mit Hülfe dieses Verfahrens die angegebenen Substanzen wird charakterisiren können. Besonders auffallend ist das hohe Drehungsvermögen der Verbindung von Bromphenylhydrazin mit Glucuronsäure [1]); dasselbe ist erheblich grösser, als das irgend einer anderen Hydrazinverbindung in der Kohlehydratreihe [2]). Aus der Grösse des Ablenkungswinkels von $-7^0\,25'$ und

[1]) In 10 ccm reinen Pyridins gelöst, zeigen 0.2 g nur $-1^0\,22'$ Linksdrehung.

[2]) Da die auffallend hohe Linksdrehung dem Einfluss der eingetretenen Bromphenylhydrazingruppe ev. zugeschrieben werden konnte, wurden die in der Tabelle angeführten *p*-Bromphenylosazone der *d*-Glucose, *l*-Arabinose und Xylose zum Vergleich dargestellt. Diese bisher unbekannten Verbindungen entstehen aus den betreffenden Kohlehydraten und der erforderlichen Menge *p*-Bromphenylhydrazin in üblicher Weise.

Das *d*-Glucose-*p*-bromphenylosazon schmilzt bei 222° und gleicht Phenylglucosazon vollkommen im Aussehen, Verhalten und Löslichkeitsverhältnissen.

0.1495 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 10.97.

Xylose-*p*-Bromphenylosazon bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, verfilzte, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 208°. Ausser in Aethylalkohol, Holzgeist und Pyridin ist es erheblich löslich in Aceton, siedendem Benzol und Toluol, sowie Essigester und wird aus den 4 letztgenannten Solventien durch Petroläther wieder ausgefällt; wenig löst es sich in heissem Chloroform, kaum in kaltem Wasser, leicht in heissem und fast garnicht in Aether.

0.1422 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.81.

l-Arabinose-*p*-bromphenylosazon entsteht bei zweistündigem Erwärmen von Arabinose mit essigsaurem Bromphenylhydrazin im Wasserbad, wobei sich ein Theil der Verbindung als gelbes, nach dem Erkalten erstarrendes Oel ausscheidet. Schneller bildet sich diese Substanz aus *l*-Arabinosephenylhydrazon oder *l*-Arabinoseoxim beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit der nöthigen Menge essigsaurem Bromphenylhydrazin. Aus verdünntem Alkohol gewinnt man sie in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 185° sintern und bei 196—200° schmelzen. Sie zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Xylose-*p*-bromphenylosazon, wird aber im Gegensatz zu diesem auch von Aether aufgenommen, wodurch beide Osazone getrennt werden können.

0.1710 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 769 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.69.

Bemerkenswerth ist, dass diese *p*-Bromphenylosazone in unreinem Zustande eigenthümlich perlmutterartig glänzende Flitter bilden. In reinem Zustand scheinen sie in zwei verschiedenen Krystallformen zu existiren; ein-

dem specifischen Gewicht der Lösung von 0.886 ergiebt sich für diese Substanz $[\alpha]_D^{20} = -369^0$.

Das optische Verhalten dieser Verbindung ermöglicht also eine leichte und sichere Erkennung der Glucuronsäure.

---

500. L. Lewin: Ueber eine Reaction des Acroleïns und einiger anderer Aldehyde.

(Eingegangen am 27. November.)

Bei Gelegenheit der toxikologischen Untersuchung des Acroleïns war es erforderlich, den Nachweis dieses Stoffes, besonders in der ausgeathmeten Luft der Thiere, zu führen. Versuche mit der von Tollens angegebenen ammoniakalischen Silberlösung gaben kein befriedigendes Resultat. Die von Simon[1]) für den Nachweis des Acetaldehyds gefundene Farbreaction lässt sich nicht für das Acroleïn gebrauchen. Ueberdies tritt nach dem Zusammenbringen von Acetaldehyd, reinem Trimethylamin und Nitroprussidnatrium-Lösung, nicht wie Simon angab, eine blaue, sondern eine rosaviolette Farbe auf, während viel Acroleïn eine Rothfärbung erzeugt. Auch die Reaction mit Meta-Diaminen, sowie die von Schiff mit fuchsinschwefliger Säure erwies sich als nicht fein genug für meine Zwecke.

Schliesslich leistete mir den gewünschten Dienst folgende Reaction:

Mischt man Piperidin mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht auf Zusatz von Acroleïn in Substanz oder Lösung eine enzianblaue Färbung. In einer Verdünnung des Acroleïns von 1 : 100 Wasser ist die Färbung nach intensiv, von 1 : 1000 rein blau, 1 : 2000 deutlich erkennbar, 1 : 2500 anfangs grünlich, dann allmählich

---

mal erhält man sie in den bekannten feinen Osazonnadeln; bisweilen, und zwar besonders leicht aus verdünntem Pyridin, krystallisiren sie auch in wohlausgebildeten sechseckigen Plättchen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erhöht der Eintritt des *p*-Bromphenylhydrazinrestes die optische Drehung nicht; sie ist bei den drei untersuchten Verbindungen, dem *d*-Glucose-*p*-bromphenylosazon, Xylose-*p*-bromphenylosazon und *l*-Arabinose-*p*-bromphenylosazon im Gegentheil geringer, als die der einfachen Phenylosazone. Die aussergewöhnlich grosse Linksdrehung der Verbindung von Glucuronsäure mit *p*-Bromphenylhydrazin bleibt daher um so merkwürdiger, als die specifische Drehung der Glucuronsäure selbst nur gering ist. (Nach Fischer und Piloty $[\alpha]_D^{20} = +19.1^0$.)

[1]) L. Simon, Comptes rend. de l'Académie des sciences. T. CXXV, 1897, S. 1105.

grünlich-blau und bei 1 : 3000 Wasser ist die Reactionsgrenze erreicht, die Farbe ist hierbei nur grünlich. Auch der sehr verdünnte Acroleïndampf in der atmosphärischen Luft, liefert die Reaction, wenn man einen mit dem Reagens versehenen Tiegeldeckel in dem Raume liegen lässt.

Die blaue Farbe wird durch Ammoniak violet, durch Natronlauge erst rosaviolet, dann rostfarbig, durch Eisessig blaugrün, durch Mineralsäuren rostbraun — auf Zusatz von Wasser kehrt aber die blaue Farbe wieder — und Wasserstoffsuperoxyd wandelt die blaue Farbe in eine schmutzigbraune um.

Dimethylamin lässt sich für das Piperidin in dem Reagens ersetzen. Es reagirt auf dieselben Aldehyde wie Piperidin, aber die Reaction wird sehr viel weniger empfindlich.

Bei weiterem Nachforschen hat sich herausgestellt, dass diese Reaction auch einigen anderen Aldehyden zukommt.

Der Acetaldehyd zeigt von allen daraufhin untersuchten Aldehyden die feinste Reactionsfähigkeit. In einer Verdünnung von 1 : 5000 Wasser entsteht noch eine anfangs grünblaue, später tief und rein blaue Färbung. Bei 1 : 10 000 Wasser ist die Färbung noch sehr deutlich, verblasst aber nach ca. 10 Minuten. Bei 1 : 12 000 Wasser ist die Reactionsgrenze noch nicht erreicht.

Paraldehyd liefert dieselbe Reaction. Schon bei einer Verdünnung von 1 : 100 tritt hier nicht sofort die Blaufärbung, sondern zuerst eine grüne Farbe ein, die dann erst in Blau übergeht. Die Reactionsgrenze liegt bei einer Verdünnung von etwa 1 : 1000 Wasser.

Propionaldehyd reagirt in ähnlicher Weise, doch sehr viel schwächer. Die Reactionsgrenze liegt bei 1 : 1000 Wasser.

Zimmtaldehyd liefert, auch wenn man die Reaction der alkoholischen Lösung anstellt, eine grüne Färbung, die ganz allmählich in ein schmutziges Blau sich umwandelt. Die Empfindlichkeit der Reaction für diesen Stoff ist sehr gering.

Die Reaction tritt nicht ein durch Formaldehyd, Trichloraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Phenylacetaldehyd[1]), Oenanthol und Furfurol.

[1]) Ich verdanke das benutzte Präparat der Güte des Hrn. E. Fischer.

501. Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan: Zur Kenntniss des Acetessigesters.

(Eingegangen am 27. November.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Kuppelung von Diazokörpern mit Acetessigester erwies es sich als wünschenswerth, die Verseifungsgeschwindigkeit letzterer Verbindung kennen zu lernen. Wir haben daher einige Versuche über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung des Acetessigesters mit Natron in wässriger Lösung angestellt. Die hierbei erhaltenen Resultate, die von den bisher bei Verseifungen beobachteten auffallend abweichen, seien im Folgenden mitgetheilt.

Die Verseifung eines Esters durch ein Alkali ist bekanntlich eine Reaction zweiter Ordnung. Für eine solche gilt, dass bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Stoffe die zur Umsetzung eines bestimmten Bruchtheils derselben nöthige Zeit umgekehrt proportional der Concentration der angewandten Stoffe ist. Je concentrirter also die Lösungen, desto schneller erfolgt die Verseifung. Auch wenn die Concentration eines der beiden Stoffe, z. B. des Esters, constant gehalten, die des andern aber vergrössert wird, nimmt der in kleinerer Menge vorhandene Stoff schneller ab, als wenn er mit der äquivalenten Menge des andern reagirte.

Nichts von alledem ist bei der Verseifung des Acetessigesters wahrzunehmen. Ob die in äquivalenten Verhältnissen angewandten Mengen Ester und Natron gross oder klein sind, ob der Ester oder das Natron in Ueberschuss zugesetzt ist, stets verläuft die Umsetzung mit derselben Geschwindigkeit. Diese Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration ist sonst ein Kriterium der Reaction erster Ordnung. Und in der That, wenn man die Versuche nach der Gleichung für die Reaction erster Ordnung berechnet,

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

worin a bei Anwendung äquivalenter Mengen die gewählte Concentration von Ester, resp. Alkali bedeutet, bei Anwendung nicht äquivalenter Mengen die Concentration des in geringerer Menge angewandten Stoffes, der also völlig aufgebraucht wird, so erhält man aus allen Versuchsreihen ein und denselben Werth von K, der Geschwindigkeitsconstanten.

Bevor die Erklärung dieser auffälligen Erscheinung gegeben wird, sei kurz unsere Versuchsanordnung beschrieben. Der angewandte Acetessigester war aus dem käuflichen Präparat durch viermaliges Fractioniren im Vacuum bereitet. Diese oftmalige Wiederholung der Operation ist, wie unten noch auseinandergesetzt wird, zur Erzielung eines reinen Präparates nothwendig. Die Natronlauge war durch Auflösen von Natriummetall in Wasser hergestellt. Die Versuche

wurden so ausgeführt, dass zunächst gleiche Volumina der Lösungen von Acetessigester und Natron von einer Concentration, die das Doppelte der für den Versuch bestimmten war, bereitet und auf 25° vorgewärmt wurden. Dann wurden die Lösungen zusammengegossen und in den auf 25° angeheizten Thermostaten gebracht. Zur Bestimmung des Fortschritts der Umsetzung wurden je 10 oder 20 ccm der Mischung herauspipettirt und in verdünnte Salzsäure von bekanntem Gehalt eingetragen. Durch Zurücktitriren mit $^1/_{10}$-norm. Baryt und Phenolphtalein wurde die noch nicht zur Verseifung verbrauchte Menge Natron festgestellt. In den folgenden Tabellen bedeutet a die Anzahl ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, die der zur Verseifung des Acetessigesters nothwendigen Menge Natron entspricht. Die zur Neutralisirung eines etwaigen Natronüberschusses nothwendige Salzsäure ist also nicht mitgezählt. t ist die Zeit in Minuten, a — x die ccm Salzsäure, die der nach t Minuten noch vorhandenen verbrauchbaren Natronmenge entsprächen, K ist die nach der Gleichung für die Reaction erster Ordnung, unter Anwendung gemeiner Logarithmen, berechnete Geschwindigkeitsconstante.

Tabelle 1.

Concentration des Esters = 0.25
» » Natrons = 0.25
10ccm brauchen 25ccm $^1/_{10}$-norm. HCl
a = 25.

t	a — x	K
12	19.81	0.0084
26	15.48	0.0080
46	10.70	0.0080
70	7.18	0.0077
85	5.51	0.0077
112	3.84	0.0073
	Mittel:	0.0078

Tabelle 2.

Concentration des Esters = 0.125
» » Natrons = 0.125
20ccm brauchen 25ccm $^1/_{10}$-norm. HCl
a = 25.

t	a — x	K
5	22.80	0.0076
10	20.87	0.0078
20	17.40	0.0079
35	13.32	0.0078
56	9.64	0.0079
125	3.05	0.0073
	Mittel:	0.0077

Tabelle 3.

Concentration des Esters = 0.0625
» » Natrons = 0.125
20ccm brauchen 25ccm $^1/_{10}$-norm. HCl
a = 12.5.

t	a — x	K
10	10.50	0.0076
20	8.59	0.0081
35	6.37	0.0084
65	3.60	0.0083
92	2.34	0.0079
	Mittel:	0.0081

Tabelle 4.

Concentration des Esters = 0.0625
» » Natrons = 0.25
20ccm brauchen 50ccm $^1/_{10}$-norm. HCl
a = 12.5.

t	a — x	K
11	10.32	0.0076
20	8.56	0.0082
35	6.19	0.0087
55	4.13	0.0087
85	2.42	0.0084
120	1.36	0.0080
	Mittel:	0.0082

Tabelle 5.

Concentration des Esters = 0.125
» » Natrons = 0.0625
20 ccm brauchen 12.5 ccm $^1/_{10}$-ccm HCl
a = 12.5.

t	a − x	K
10	10.54	0.0074
20	8.47	0.0085
35	6.56	0.0080
50	5.10	0.0078
75	3.08	0.0081
150	0.97	0.0074
	Mittel:	0.0079

Die Uebereinstimmung der K-Werthe in den verschiedenen Versuchsreihen zeigt deutlich, dass man es hier wirklich mit einer Reaction zu thun hat, deren zeitlicher Verlauf durch die Gleichung für die Reactionen erster Ordnung richtig zum Ausdruck kommt. Dies giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass in gleichen Zeiten fast derselbe Procentsatz der reagirenden Stoffe sich umsetzt, wie auch ihre Concentration sei. Untersucht man z. B., wieviel Procent in 35 Minuten umgesetzt sind, so findet man die folgenden Werthe aus den fünf Reihen, wobei der der ersten durch Interpolation gewonnen ist:

47.5 46.7 49.0 50.5 47.4 pCt.,

also nahezu dieselben Werthe trotz der sehr verschiedenen Concentrationsverhältnisse.

Die Thatsache, dass die Verseifung des Acetessigesters wie eine Reaction erster Ordnung verläuft, gestattet, die folgenden drei Schlüsse zu ziehen:

1. Der Acetessigester ist in wässriger Lösung eine so starke Säure, dass er beim Zusammenbringen mit der äquivalenten Menge eines Alkalis nahezu vollständig in Natracetessigester übergeht. Nur ein ganz kleiner Antheil dieses Salzes ist durch Hydrolyse in freien Acetessigester und freies Alkali zerfallen.

2. Die Verseifung des Acetessigesters erfolgt ausschliesslich oder doch fast ausschliesslich, indem der freie Acetessigester sich mit dem freien Alkali umsetzt. Der Natracetessigester, der die Hauptmasse des Reactionsgemisches ausmacht, wird von dem Alkali nicht in merkbarer Weise angegriffen.

3. Das Verseifungsproduct, das acetessigsaure Natrium, vermag in wässriger Lösung nicht ein zweites Natriummolekül in merklicher Menge unter Bildung eines secundären Salzes zu binden.

Mit Hülfe dieser drei Sätze lässt sich nämlich eine Geschwindigkeitsgleichung für die Verseifung ableiten, die im Wesentlichen auf die Gleichung der Reactionen erster Ordnung hinauskommt.

Betrachten wir zunächst die Umsetzung zwischen äquivalenten Mengen Ester und Natron. a sei die Anfangsconcentration beider Stoffe, $a - x$ die Concentration nach Ablauf einer gewissen Zeit. Dann ist in der Lösung nur ein kleiner Antheil ξ freien Acetessigesters vorhanden und ein ebenso grosser Antheil freies Natron (Satz 1). Diese reagiren mit einander (Satz 2 und 3). Die Geschwindigkeitsgleichung ist dann

$$\frac{dx}{dt} = \xi^2 k$$

worin k die wahre Geschwindigkeitsconstante der Verseifung ist. ξ, der hydrolysirte Antheil des Natracetessigesters, lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz finden. Es muss die Beziehung bestehen:

$$\frac{\text{Freier Ester} \times \text{freies Natron}}{\text{Natracetessigester} \times \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

Setzt man die Werthe ein und bringt die Menge des Wassers (55.5 Grammmoleküle per Liter), die sich nicht merklich ändert, in die Constante, so erhält man den Ausdruck

$$\frac{a - x - \xi}{\xi^2} = \varkappa$$

$\varkappa$ ist die hydrolytische Constante des Natracetessigesters. Diese hat bekanntlich die Bedeutung

$$\varkappa = \frac{55.5\, K_3}{K_1}$$

worin K_3 die Affinitätsgrösse des Wassers, K_1 die des Acetessigesters ist.

Wenn man ξ gegen $a - x$ vernachlässigt, so findet man

$$\xi = \sqrt{\varkappa (a - x)}$$

Dieses Wort [illegible]

[redacted]

und des freien Alkalis. Setzt man ihn in die obige Geschwindigkeitsgleichung ein, so ergiebt sich

$$\frac{dx}{dt} = k \left(\sqrt{\varkappa (a - x)}\right)^2 = k \varkappa (a - x).$$

Diese Gleichung ist aber mit der Geschwindigkeitsgleichung für Reactionen erster Ordnung identisch. $k \cdot \varkappa$, das Product zweier Constanten, ist das K in den obigen Tabellen 1 und 2, dividirt durch 0.4343, dem Umrechnungsfactor von gemeinen in natürliche Logarithmen.

Nun sei der Fall betrachtet, dass Acetessigester in der Concentration a mit Natron in der Concentration $a + b$ reagire. Und was hier darüber gesagt ist, gilt mutatis mutandis natürlich auch für den Fall, dass

die Concentration des Natrons a, die des Esters a + b ist. ξ ist wieder die Concentration des freien Esters, und zwar wird ξ nun um so kleiner sein müssen, je grösser der Natronüberschuss b ist. Die Concentration des freien Natrons ist nun $b + \xi$. Die Geschwindigkeitsgleichung ist dann

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \xi(b + \xi).$$

Das Gleichgewicht zwischen dem freien Ester, dem freien Natron, dem Natracetessigester und dem Wasser ist durch die Gleichung

$$\frac{\xi(b + \xi)}{a - x - \xi} = x$$

gegeben. Löst man diese Gleichung in folgender Weise nach ξ auf

$$\xi = x \cdot \frac{a - x - \xi}{b + \xi}$$

und setzt diesen Werth in die Geschwindigkeitsgleichung ein, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \cdot \frac{a - x - \xi}{b + \xi}(b + \xi) = k x(a - x - \xi).$$

Vernachlässigt man wieder ξ gegen $a - x$, so findet man

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x(a - x),$$

also wieder die Gleichung für Reactionen erster Ordnung. Die Constante $k \cdot x$, getheilt durch 0.4343, ist das K in den Tabellen 3—5, und wie man sieht, ist dieser Werth auch identisch mit dem K in den Tabellen 1 und 2. Damit hat das scheinbar so abnorme Verhalten des Acetessigesters bei der Verseifung eine einfache Erklärung gefunden.

Von den oben ausgesprochenen drei Sätzen, die sich aus dem abnormen Verlauf der Verseifung als nothwendig ergeben, lässt sich der zweite, dass der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Antheil des Acetessigesters allein verseift wird, während eine merkliche Verseifung des anwesenden Natracetessigesters nicht stattfindet, auf anderem Wege nicht beweisen. Es scheint aber nach den Untersuchungen von Emil Fischer[1]), dass es eine allgemeine Eigenschaft der Metallverbindungen von Estern ist, durch Alkalien schwierig verseift zu werden. Emil Fischer hat übrigens schon die langsamere Verseifung des Acetessigesters gegenüber der des Dimethylacetessigesters hervorgehoben.

Was die beiden anderen Sätze anbelangt, die sich auf den Zustand der Lösungen von Acetessigester und acetessigsaurem Natrium in Alkalien beziehen, so ist natürlich eine von dem Verseifungsprocess unabhängige Beweisführung möglich. Satz 3 besagt, dass das acetessigsaure Natrium nicht im Stande ist, in merklicher Menge mit

[1]) Diese Berichte 31, 3266.

überschüssigem Natron in ein secundäres Salz überzugehen. Dies musste sich dadurch zu erkennen geben, dass eine Lösung des Salzes, die ein Molekül Natron im Ueberschuss enthält, Aethylacetat mit derselben Geschwindigkeit verseift, wie wenn das Natron allein in der Lösung wäre.

Zu diesem Zweck wurden 100 ccm einer Lösung von Acetessigester (0.125-norm.) und Natron (0.25-norm.) 4 Stunden auf 25° erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit musste die Gesammtmenge des Esters in acetessigsaures Natrium übergegangen sein. Dann wurden 100 ccm einer 0.125-norm. Lösung von Aethylacetat in Wasser, die auf 25° vorgewärmt war, zugesetzt. Je 20 ccm wurden nach bestimmten Intervallen herauspipettirt, in titrirte Salzsäure eingetragen und der Ueberschuss der Säure durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Baryt-Lösung und Phenolphtalein bestimmt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

In der Tabelle bedeutet $a - x$ die Anzahl ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure, die dem nach der Zeit t noch vorhandenen freien Natron entspricht.

Tabelle 6.

Concentration des acetessigsauren Natriums 0.0625
» » freien Natrons 0.0625
» » Aethylacetats 0.0625.

t in Minuten	a − x	k
3	5.45	6.90
6	3.59	6.62
10	2.53	6.30
15	2.03	5.50
25	1.38	5.28

Bei einem zweiten Versuch wurden sämtliche Concentrationen nur halb so gross gewählt. Es wurden jeweilen 50 g herauspipettirt.

Tabelle 7.

Concentration des acetessigsauren Natriums 0.03125
» » freien Natrons 0.03125
» » Aethylacetats 0.03125.

t in Minuten	a − x	k
3	9.82	6.31
7	6.70	6.09
12	5.09	5.52
18	3.88	5.39
29	2.77	5.11

Die Werthe für k sinken zwar in beiden Versuchsreihen continuirlich, die Anfangswerthe stimmen aber mit der Verseifungsconstante von Aethylacetat bei 25° gut überein. Nach Versuchen von A. Messerschmitt beträgt diese 6.94. Das Sinken der k-Werthe erklärt sich dadurch, dass das acetessigsaure Natrium während der Verseifung des Aethylacetats partiell zerfällt nach der Gleichung:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COONa + NaOH = CH_3 . CO . CH_3 + CO_3Na_2.$$

Nach Ablauf des Verseifungsprocesses liess sich die Anwesenheit von Carbonaten in der Lösung nachweisen. Dass die Acetessigsäure nur einbasisch reagirt, während der Acetessigester ausgesprochen sauren Charakter besitzt, bietet nichts Befremdendes. Hier liegt wieder ein Fall der gegenseitigen Beeinflussung der sauren Gruppen in mehrbasischen Säuren vor, wie sie von Ostwald[1]) an zahlreichen Beispielen nachgewiesen wurde.

Satz 1, wonach Acetessigester eine ausgesprochene Säure sein muss, lässt sich am leichtesten beweisen. Entweder muss man den Grad der Hydrolyse des gelösten Natracetessigesters bestimmen, oder man muss die Affinitätsgrösse des freien Esters direct feststellen. Letzteres lässt sich auch in der That durch die Messung der Leitfähigkeit des Acetessigesters ermöglichen. Dass der Ester in wässriger Lösung ein Elektrolyt ist, hat schon J. U. Nef[2]) mitgetheilt. Als wir den käuflichen Ester zur Messung der Leitfähigkeit verwandten, erhielten wir keine Constanten, vielmehr ergaben sich für die concentrirtesten Lösungen Affinitätsgrössen, die ganz beträchtlich höher waren, als die weiter unten mitgetheilten. Mit wachsender Verdünnung sanken sie aber schnell und gingen noch bedeutend unter die schliesslich gefundene Affinitätsgrösse herab. Der Ester verhielt sich also so, als enthielte er eine stärker saure Beimengung, die sich mit wachsender Verdünnung zersetzt. Durch Destillation im Vacuum wurde ein Product erhalten, das Affinitätsconstanten ergab, die schon weniger differirten, aber immer noch absteigenden Gang zeigten. Als die Fractionirung im Vacuum viermal wiederholt wurde, liess sich eine Substanz gewinnen, die sich bei der Bestimmung der Leitfähigkeit normal verhielt. Die beiden folgenden Versuchsreihen enthalten die Messungen, die an zwei Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden. Sie stimmen so gut überein, als man es bei Substanzen von so geringer Leitfähigkeit erwarten konnte, da die Correctur für die Leitfähigkeit des angewandten Wassers bei der Berechnung der Versuche eine grosse Rolle spielt. In den folgenden Tabellen bedeutet v die Anzahl Liter Wasser, in denen ein Grammmolekül Ester gelöst ist, μ_v die molekulare Leit-

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 9, 553.
[2]) Ann. d. Chem. 270, 334.

fähigkeit für diese Verdünnung, 100 m den Dissociationsgrad, multiplicirt mit 100 und K_1 die nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz berechnete Affinitätsgrösse.

Tabelle 8.

Leitfähigkeit des Acetessigesters bei 25°. I.

$\mu_\infty = 360.$

v	μ_v	100 m	K_1
16	0.3650	0.1015	0.64×10^{-7}
32	0.5219	0.1450	0.66 » »
64	0.7334	0.2038	0.65 » »
128	1.0397	0.2888	0.65 » »
256	1.4495	0.4026	0.63 » »
512	2.0854	0.5790	0.65 » »
1024	3.1650	0.8792	(0.71 » »)

$K_1 = 0.000000065.$

Tabelle 9.

Leitfähigkeit des Acetessigesters bei 25°. II.

v	μ_v	100 m	K_1
16	0.3518	0.0977	0.60×10^{-7}
32	0.5014	0.1398	0.61 » »
64	0.6938	0.1927	0.58 » »
128	0.9623	0.2673	0.56 » »
256	1.4730	0.4092	0.65 » »
512	1.9313	0.5364	0.56 » »
1024	3.0710	0.8530	(0.70 » »)

$K_1 = 0.000000059.$

Als Mittel aus beiden Versuchsreihen ergiebt sich

$$K_1 = 0.63 \times 10^{-7}.$$

Der Acetessigester ist demnach eine ziemlich starke Säure und zwar beträchtlich stärker, als Phenol. Für letztere Verbindung hat Shields[1]) die hydrolytische Constante bei 25° zu 0.000093 gefunden. Berechnet man daraus nach der oben gegebenen Formel die Affinitätsgrösse, so ergiebt sich diese, da $55.5\ K_2 = 1.3 \times 10^{-14}$ ist, zu 1.4×10^{-10}. Hingegen ist die Affinitätsgrösse des Acetessigesters derjenigen des *o*-Kresols sehr nahestehend, die Bader[2]) zu 0.42×10^{-7} gefunden hat. Beide Substanzen zeigen auch wirklich gegenüber Phenolphtaleïn ein ähnliches Verhalten. Versetzt man verdünnte Lösungen beider Stoffe mit diesem Indicator, so bringt schon ein

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 175.
[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 6, 293.

Tropfen einer $^1/_{10}$-norm. Barytlösung in beiden eine deutliche Röthung hervor.

Die hydrolytische Constante des Natracetessigesters $\varkappa$ ist nach der oben gebrachten Formel:

$$\varkappa = \frac{1.3 \times 10^{-11}}{0.63 \times 10^{-7}} = 2 \times 10^{-7}$$

Berechnet man daraus für eine 1-norm. Lösung des Natracetessigesters den Grad der Hydrolyse, so findet man ξ zu 0.00044, für eine 0.25-norm. Lösung ergiebt es sich, dass 0.00022 Grammmoleküle hydrolysirt sind, für eine 0.0625-norm. Lösung 0.00011 Grammmoleküle freien Esters und freien Alkalis im Liter. Man sieht daraus, dass die ξ-Werthe wirklich so klein sind, dass sie, wie es bei der Ableitung der Verseifungsgleichung geschehen ist, gegenüber den Concentrationen des Natracetessigesters vernachlässigt werden können[1]). So haben sich also die Consequenzen, die sich aus dem scheinbar abnormen Verlauf der Verseifung ergaben, bestätigen lassen. Will man die Facta, welche die physikalisch-chemische Untersuchung ergeben

[1]) Man kann die geringe Hydrolyse des gelösten Natracetessigesters auch auf kryoskopischem Wege demonstriren. Bestimmt man den Gefrierpunkt einer wässrigen Lösung von Acetessigester, setzt dann das gleiche Volum einer gleich starken Natronlösung zu und bestimmt den Gefrierpunkt von Neuem, so findet man ihn nahezu ebenso, wie vorher. Die Concentration des nun in das Ion übergegangenen Esters ist zwar auf die Hälfte zurückgegangen, dafür ist aber die gleiche Anzahl von Natriumionen hinzugekommen, sodass die Gesammtconcentration dieselbe bleibt. Die Hydroxylionen der Natronlösung sind in Folge der Salzbildung verschwunden. Macht man den Versuch in umgekehrter Folge, indem man erst den Gefrierpunkt der Natronlauge bestimmt und dann das gleiche Volum einer Esterlösung derselben Concentration zusetzt, so beobachtet man eine Erhöhung des Gefrierpunkts auf ungefähr die halbe Differenz der Gefrierpunkte des reinen Wassers und der Natronlösung. Die Concentration der Natriumionen ist auf die Hälfte zurückgegangen, die Hydroxylionen sind verschwunden und durch ungefähr die gleiche Anzahl Acetessigesterionen ersetzt worden. Folgende zwei Versuche erläutern das oben Gesagte.

1. Gefrierpunkt des Wassers	2.96°
» einer $^1/_{16}$-norm. Esterlösung	2.84°
» nach Zusatz eines gleichen Volumens $^1/_{16}$-norm. Natronlösung	2.825°
2. Gefrierpunkt des Wassers	2.96°
» einer $^1/_{16}$-norm. Natronlösung	2.72°
» nach Zusatz des gleichen Volumens $^1/_{16}$-norm. Esterlösung	2.85°$\frac{1}{2}$

Der Einfluss der fortschreitenden Verseifung auf den Gefrierpunkt macht sich bei der niedrigen Temperatur erst nach ungefähr einer Viertelstunde bemerkbar.

hat, zu Speculationen über Constitutionsfragen verwerthen, so wird man wohl in der Annahme bestärkt werden, dass der Acetessigester in wässriger Lösung, wenigstens soweit er elektrolytisch dissociirt ist, nach der Enolform $CH_3 . C(OH) : CH . COOC_2H_5$ constituirt ist.

Die Untersuchung des Acetessigesters wird fortgesetzt und ist auch bereits auf verwandte Verbindungen ausgedehnt worden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

502. R. Pschorr und O. Wolfes: Umlagerungen von o-Amino- und o-Nitro-Zimmtsäurenitrilen.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

(Eingegangen am 17. November; vorgetragen in der Sitzung vom 13. November von Hrn. R. Pschorr.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns [1]) über eine Umlagerung von α-Phenyl-o-Aminozimmtsäurenitrilen in α-Amino-β-Phenylchinoline:



Diese Chinolinbildung erfolgte in alkalischer Lösung, somit wurde angenommen, dass die Umlagerung dem Einfluss des angewandten Natriumalkoholats zuzuschreiben sei. Unsere weiteren Versuche ergaben jedoch, dass eine derartige Umwandlung auch in saurer Lösung erfolgt.

Versucht man α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, so enthält die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung nicht das salzsaure Salz des zu erwartenden Aminonitrils, sondern das Hydrochlorat des α-Amino-β-Phenylchinolins. Es ergiebt sich dies aus der Art der Einwirkung von salpetriger Säure. Diese reagirt nicht, wie bei der Existenz eines Aminozimmtsäurenitrils zu erwarten wäre, in der Kälte unter Bildung der Diazoverbindung, sondern es findet hier erst in der Wärme eine Einwirkung statt, welche direct zum Phenylcarbostyril führt.

Mit dem gleichen Erfolg wurden diese Versuche auch ausgeführt bei o-Nitrozimmtsäurenitrilen, bei welchen in die α-Stellung die p-Nitro- und p-Methoxy-Phenylgruppe eingeführt worden waren.

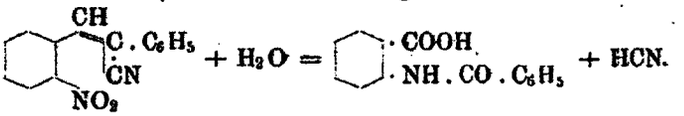
[1]) Diese Berichte 31, 1289.

Zum Vergleich wurden die entsprechenden Carbostyrile auch aus den Aminozimmtsäuren dargestellt. Hierbei bedienten wir uns eines abgeänderten Verfahrens, indem wir an Stelle der bisher üblichen 50-procentigen Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel Essigsäureanhydrid benutzten, dem eine Spur concentrirter Schwefelsäure zugesetzt war. Diese Methode liefert das Carbostyril in fast reiner Form und mit nahezu quantitativer Ausbeute.

Der Versuch, α-Phenyl-*o*-Nitrozimmtsäurenitril zu verseifen, zeigte, wie sehr diese Atomgruppirung auch in anderer Weise zu Umlagerungen befähigt ist:

Von Säuren wird das Nitril auch in der Wärme nicht verändert, dagegen tritt auf Zusatz von verdünnter Kalilauge zur alkoholischen Lösung nach gelindem Erwärmen eine stürmische Reaction ein. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entweicht Blausäure und in der Flüssigkeit wird ein krystallinischer Körper gefällt, welcher die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$ besitzt. Er unterscheidet sich demnach von der zu erwartenden α-Phenyl-*o*-Nitrozimmtsäure, welcher die Formel $C_{15}H_{11}NO_4$ zukommt, durch einen Mindergehalt von Kohlenoxyd.

Das Product erwies sich als eine Säure, in welcher jedoch die Nitrogruppe nicht mehr vorhanden sein konnte, da Reductionsmittel ohne Einwirkung blieben. Durch Erhitzen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure trat eine Spaltung in Kohlensäure, Benzoësäure und Anilin ein. Dies führte zu der Vermuthung, dass in dem Körper $C_{14}H_{11}NO_3$ Benzoylanthranilsäure vorliege:



Diese Ansicht wurde bestätigt durch einen Vergleich der beiden Säuren sowie ihrer Ester. Ebenso wurde aus (α)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-Nitrozimmtsäurenitril die Anisylanthranilsäure erhalten.

Zwischenproducte liessen sich bei diesen Reactionen nicht darstellen, sodass wir einen Anhalt über den Verlauf der Umlagerung nicht gewinnen konnten.

Experimentelles.

1. Bildung von Aminochinolinen.

(α)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril, $C_6H_4(NO_2).CH:C(C_6H_4.OCH_3).CN$.

Nach der V. Meyer'schen Condensationsmethode[1]) werden 14.5 g *p*-Methoxybenzylcyanid und 15 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm kaltem absolutem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 60 ccm einer

[1]) Ann. d. Chem. 250, 124.

10-procentigen Natriumäthylatlösung unter Rühren vorsichtig erwärmt, bis unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit die Ausscheidung gelber Krystalle beginnt. Hierbei ist durch Kühlen eine Erwärmung der Masse über 70° zu vermeiden. Sobald die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt ist, vollendet man die Ausscheidung durch Zusatz von 80 ccm Wasser und filtrirt. Durch Waschen mit kaltem Alkohol erhält man den Niederschlag nahezu rein. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol oder Alkohol bildet das Product feine, verfilzte, gelbe Nadeln, welche bei 162° (corr.) schmelzen.

0.2174 g Sbst.: 0.5468 g CO_2, 0.0844 g H_2O.
0.1597 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 68.57, H 4.29, N 10.00.
Gef. » 68.60, » 4.31, » 10.18.

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Verbindung unzersetzt. Sie löst sich in etwa 260 Theilen siedendem Alkohol und in ca. 120 Theilen siedendem Toluol, etwas schwerer in Chloroform und Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. In Ligroïn und Wasser ist dieselbe nur spurenweise löslich.

(α)-Amino-(β)-*p*-methoxyphenylchinolin, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_4 . OCH_3)$.

Wie schon erwähnt, gelingt es nicht, durch Reduction des soeben beschriebenen nitrirten Nitrils zu der entsprechenden Aminoverbindung zu gelangen, es tritt vielmehr gleichzeitig mit der Reduction eine Umlagerung in Aminochinolin ein.

2.8 g Nitril und 6 g Zinn werden mit 150 ccm Alkohol übergossen und durch allmähliche Zugabe von 50 ccm rauchender Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad und Umschütteln reducirt. Der Alkohol wird sodann verdampft und die mit Wasser verdünnte Lösung in der Wärme durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das aus der filtrirten salzsauren Lösung durch Alkalien gefällte Aminochinolin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 151—152° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 75 pCt. der Theorie.

0.2086 g Sbst.: 0.5855 g CO_2, 0.1057 g H_2O.
0.1118 g Sbst.: 11.3 ccm N (26°, 758 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 76.55, » 5.63, » 11.18.

0.2477 g Hydrochlorat lieferten 0.1233 g AgCl.

$C_{16}H_{14}N_2O . HCl$. Ber. Cl 12.39. Gef. Cl 12.31.

In der Hitze besitzt die Base einen für die Aminochinoline charakteristischen, stechenden Geruch. Sie löst sich in etwa 35 Theilen siedendem Alkohol, etwas leichter in Nitrobenzol und Toluol, schwerer in Aceton, Chloroform und Aether. In Ligroïn und Wasser ist sie nur in sehr geringer Menge löslich.

Das Nitrat (Schmp. 207° [corr.]), Hydrochlorat (Schmp. 226°) und besonders das Sulfat (Schmp. 228°) sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren in dünnen Nadeln. Das Chloroplatinat besteht aus verzweigten, in Wasser sehr schwer löslichen gelben Nadeln, die sich bei 240° (corr.), zersetzen, das Pikrat aus feinen, gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 256° (corr.).

(β)-*p*-Methoxyphenyl-(α)-carbostyril, $C_9H_5N(OH)(C_6H_4.OCH_3)$.

In der Kälte wird das Aminochinolin durch salpetrige Säure kaum angegriffen, auch in der Hitze bleiben seine schwer löslichen Salze mit Mineralsäuren theilweise unverändert. Löst man aber die Base in kalter Essigsäure, versetzt mit überschüssigem Natriumnitrit und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich das Carbostyril krystallinisch ab. Dasselbe wird durch Wasserzusatz vollständig gefällt und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält feine farblose Nadeln, die bei 259° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. der Theorie.

0.1707 g Sbst.: 0.4776 g CO_2, 0.0798 g H_2O.
0.2267 g Sbst.: 11 ccm N (24°, 759 mm).

$C_{16}H_{13}NO_2$. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.58.
Gef. » 76.31, » 5.19, » 5.45.

Das Carbostyril löst sich schwer in rauchender Salzsäure oder in verdünnter Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure gefällt. Die Löslichkeit in heissem Alkohol beträgt etwa 1 zu 110. In Nitrobenzol, Eisessig, Toluol, Aceton löst es sich leichter, in Aether schwerer.

Dass dem beschriebenen Körper die Formel eines Carbostyrils zukommt, ergiebt sich ferner auch daraus, dass die gleiche Substanz auch aus (α)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure durch Wasserentziehung erhalten wurde. Dabei zeigte sich, dass die Anhydrisirung anstatt durch Kochen mit 50-procentiger Schwefelsäure weit besser gelingt, wenn die Aminozimmtsäure mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt wird. Die Ausbeute an nahezu reinem Product ist fast quantitativ. Das Carbostyril schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 260° (corr.).

(α)-Amino-(β)-phenylchinolin, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_5)$.

Das schon von Frost[1]) dargestellte (α)-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril liefert durch Reduction ebenfalls Aminochinolin. Dieses schmilzt bei 155°, sein Pikrat bei 234° (corr.).

0.1440 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. N 12.73. Gef. N 12.53.

[1]) Ann. d. Chem. 250, 160.

Der Körper ist also identisch mit dem von Pschorr[1]) bereits dargestellten (α)-Amino-(β)-phenylchinolin.

(α)-Amino-(β)-*p*-nitrophenylchinolin, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_4.NO_2)$.

Das (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-acetaminozimmtsäurenitril

$$C_6H_4(NH.C_2H_3O)CH:C(C_6H_4.NO_2).CN,$$

welches Pschorr durch Alkali stufenweise in das entsprechende acetylirte und schliesslich in freies Aminochinolin überführte, zeigte sich gegen Salzsäure allein beständig, dagegen wurde beim Erhitzen mit Alkohol und rauchender Salzsäure auf 100° die Acetylgruppe als Essigester abgespalten und das Nitril quantitativ in (β)-*p*-Nitrophenyl-(α)-aminochinolin umgelagert. Der Schmelzpunkt der Base wurde, wie verlangt, bei 258° (corr.), der ihres Pikrates bei 279° (corr.) gefunden.

0.1444 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{15}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.77.

2. Umlagerung in Benzoyl- und Anisyl-Anthranilsäure.

Benzoylanthranilsäure, $C_6H_4(COOH)(NH.COC_6H_5)$.

Die Umlagerung von (α)-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril in Benzoylanthranilsäure geschieht in folgender Weise:

Man erwärmt 10 g Nitril mit 50 ccm Alkohol und einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 10 g Wasser vorsichtig, bis Reaction eintritt, und beugt einer zu starken Erwärmung durch Kühlen vor. Nach erfolgter Lösung des Nitrils wird die Flüssigkeit mit 300 ccm Wasser versetzt und nach dem Verdunsten des Alkohols von etwa unverändert gebliebenem Nitril abfiltrirt.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entweicht Blausäure, während in der Flüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag gefällt wird. Man saugt das gefällte Reactionsproduct ab und reinigt es durch Lösen in Kaliumbicarbonat und Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Benzoylanthranilsäure krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, welche bei 181° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt. der berechneten Menge.

0.1722 g Sbst.: 0.4390 g CO_2, 0.0756 g H_2O.

0.2089 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{14}H_{11}NO_3$. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.53, » 4.58, » 5.92.

Molekulargewichtsbestimmung:[2]) 0.3269 g Sbst. bewirkten eine Siedepunktserhöhung um 0.16°.

Ber. M 231. Gef. M 241.

[1]) Diese Berichte 31, 1293.

[2]) Landsberger, diese Berichte 31, 470.

Bei der Destillation über Zinkstaub lieferte die Säure unter Anderem Anilin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht Kohlensäure und sublimirt Benzoësäure.

Durch Erhitzen der Säure mit der dreifachen Menge 25-procentiger Schwefelsäure auf 160° findet eine Zerlegung der Substanz in Kohlensäure, Anilin und Benzoësäure statt. Durch Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung wird ein Monomethylester gebildet, der aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 101.5° krystallisirt. Derselbe liefert durch Verseifung leicht wieder die ursprüngliche Säure.

0.1857 g Sbst.: 0.4797 g CO_2, 0.0856 g H_2O.

0.1961 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 749 mm.)

$C_{15}H_{13}NO_3$. Ber. C 70.59, H 5.09, N 5.50.
Gef. » 70.45, » 5.12, » 5.57.

Die Eigenschaften des beschriebenen Productes stimmen genau überein mit denjenigen der Benzoylanthranilsäure, welche sich leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure gewinnen lässt. Die Benzoylanthranilsäure bildet beim Erhitzen mit Kalilauge und Jodmethyl ebenfalls den bei 101.5° schmelzenden Monomethylester.

0.1729 g Sbst.: 0.4481 g CO_2, 0.0803 g H_2O.

$C_{15}H_{13}NO_3$. Ber. C 70.59, H 5.09.
Gef. » 70.68, » 5.17.

Anisylanthranilsäure, $C_6H_4(COOH)(NH.CO.C_6H_4.OCH_3)$.

Ganz analog der eben beschriebenen Reaction erhält man aus (α)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril durch alkoholisches Kali die Anisylanthranilsäure, welche aus Alkohol in Spiessen krystallisirt, die bei 232° (corr.) schmelzen.

0.1902 g Sbst.: 0.4626 g CO_2, 0.0819 g H_2O.

0.2108 g Sbst.: 9.35 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{15}H_{13}NO_4$. Ber. C 66.42, H 4.80, N 5.17.
Gef. » 66.33, » 4.78, » 5.04.

Zum Vergleich wurde dieselbe Säure auch aus Anisylchlorid und Anthranilsäure unter folgenden Bedingungen dargestellt.

Zur Lösung von 3 g Anthranilsäure in 50 ccm Wasser und der berechneten Menge Natronlauge werden bei einer Temperatur von 30° unter Schütteln 10 ccm Anisylchlorid allmählich zugesetzt, wobei man eine Ausscheidung von Säure durch vorsichtigen Zusatz von Alkali vermeidet. Nach vollendeter Reaction fällt man mit Salzsäure, befreit den Niederschlag durch fünfmaliges Auskochen mit je 500 ccm Wasser von Anissäure und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt. der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 232° [corr.].

0.2142 g Sbst.: 0.5199 g CO_2, 0.0941 g H_2O.

$C_{15}H_{13}NO_4$. Ber. C 66.42, H 4.80.
Gef. » 66.19, » 4.88.

Die Säure löst sich etwa in der zehnfachen Menge siedendem Alkohol, ähnlich in Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol und Aether. In Chloroform ist sie schwer löslich, in Wasser und besonders in Ligroïn fast unlöslich. Das Silber- und Kupfer-Salz bilden farblose, bezw. grüne, rechteckige Blättchen, das Bleisalz kurze Prismen. Das Baryumsalz, welches von den genannten Salzen am leichtesten löslich ist, krystallisirt in feinen Nadeln.

503. R. Pschorr und C. Sumuleanu: Ueber o-Nitrovanillin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November; vorgetragen in der Sitzung am 18. November von Hrn. R. Pschorr.)

Von Nitroderivaten des Vanillins, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(OH)$ [1 : 3 : 4], ist bisher nur eins, das 5-Nitro-Vanillin, bekannt. Dasselbe wurde von W. Vogl[1]) erhalten bei der Einwirkung von concentrirter, mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Vanillin. Eine Nitrirung des Vanillins durch Lösen der Substanz in concentrirter Salpetersäure gelingt nicht, da Vanillin hierbei, wie Tiemann gezeigt hat, zu Oxalsäure oxydirt wird. Wir konnten jedoch auf andere Weise zu neuen Nitroderivaten dieses Aldehyds gelangen, indem wir an Stelle des Vanillins die von Tiemann bereits dargestellten Derivate desselben, Acetvanillin[2]) und Vanillinmethyläther[3]), in Salpetersäure lösten und die Nitroproducte durch Ausfällen mit Wasser isolirten.

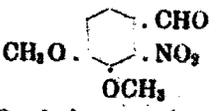
Um zunächst zu entscheiden, ob bei der Nitrirung der beiden genannten Vanillinderivate das gleiche Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt sei, wurde das Acetnitrovanillin verseift und das entstandene Nitrovanillin methylirt. Der entstandene Nitrovanillinmethyläther erwies sich in seinen physikalischen Eigenschaften völlig verschieden von dem durch Nitrirung von Vanillinmethyläther gebildeten Product.

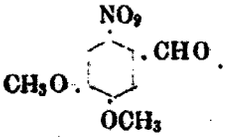
Vanillin zeigt hierin das gleiche Verhalten wie Vanillinsäure, $C_6H_3(COOH)(OCH_3)(OH)$ [1 : 3 : 4]. Denn nach den Versuchen von Tiemann[4]) wird auch Letztere durch Salpetersäure völlig oxydirt, während sich Acet- und Methyl-Vanillinsäure direct nitriren lassen.

[1]) Monatsh. 20, 383.
[2]) Diese Berichte 11, 647.
[3]) Diese Berichte 8, 1135.
[4]) Diese Berichte 9, 945.

Auch hier konnten Tiemann und Matsmoto feststellen, dass die Nitrogruppe in den beiden Fällen in eine verschiedene Stellung eintrat. Denn in analoger Weise, wie von uns 2 verschiedene Nitrovanillinmethyläther, wurden von ihnen 2 Nitroveratrumsäuren erhalten.

Für die Aufklärung der Constitution der Nitro-Vanillinderivate lagen bei den Aldehyden die Umstände günstiger, als bei den entsprechenden Säuren. So könnte in erster Linie durch die Indigoreaction festgestellt werden, dass bei beiden Nitro-Vanillinmethyläthern die Nitrogruppe in die *o*-Stellung zur Aldehydgruppe getreten war. Es musste also im einen Fall ein vicinales (I), im anderen Fall ein symmetrisches (II) Derivat entstanden sein.

I. 

II. 

Durch Oxydation wurden die beiden Aldehyde in die entsprechenden Nitroveratrumsäuren,

$$C_6H_2(COOH)(NO_2)(OCH_3)_2,$$

übergeführt. Da dieselben identisch waren mit den vorerwähnten von Tiemann und Matsmoto dargestellten Nitrosäuren, so gilt auch für Letztere die *o*-Stellung der Nitrogruppe zum Carboxyl.

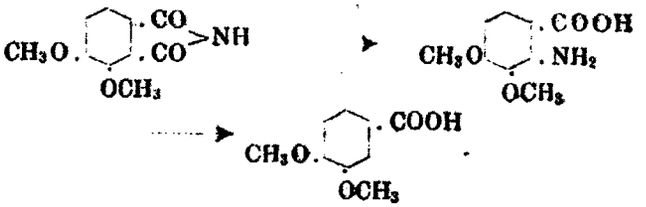
Tiemann und Matsmato hatten beim Versuch, diese Nitroveratrumsäuren in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, keine Aminoverbindungen isoliren können, es gelang ihnen dies nur bei der Verarbeitung der veresterten Säuren.

Dagegen erhielten wir bei Anwendung von Eisenoxydulhydrat und Ammoniak als Reductionsmittel aus der vom Acetnitrovanillin abgeleiteten Nitromethylvanillinsäure eine farblose, gut krystallisirende Aminoveratrumsäure.

Eine 3.4-Dimethoxyanthranilsäure von der Constitution,

$$C_6H_2(COOH)(NH_2)(OCH_3)_2\,[1:2:3:4],$$

ist auf anderem Wege von Kühn[1]) dargestellt worden. Ihre Constitution ergiebt sich einerseits aus dem Uebergang des Hemipinimids in diesen Körper, andererseits aus der Umwandlung des Letzteren in Veratrumsäure:



[1]) Diese Berichte 28, 810.

Ein eingehender Vergleich unserer Amiroveratrumsäure mit der von Kühn dargestellten 3.4-Dimethoxyanthranilsäure ergab, dass beide identisch waren. Ausserdem gelang es uns, diese Amidosäure in Hemipinsäure, $C_6H_2(COOH_7)(OCH_3)_2$ [1:2:3:4] überzuführen.

Es ist somit für das Acetnitrovanillin die vicinale Structur erwiesen, für den durch Nitriren von Vanillinmethyläther dargestellten Nitrovanillinmethyläther kann als *o*-Nitroaldehyd nur die symmetrische Formel in Betracht kommen. Da ein Gleiches für die Derivate gilt, und aus Acetvanillin und Acetvanillinsäure einerseits, aus Vanillinmethyläther und Methylvanillinsäure andererseits gleiche Nitroveratrumsäuren sich ableiten, so ist auch für die von Tiemann und Mutsmoto dargestellten Nitrovanillinsäuren die Constitution festgestellt.

Vorliegende Versuche wurden unternommen, da die *o*-Nitroderivate des Vanillins von dem Einen von uns als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe verwandt wurden.

Experimentelles.

Acetvanillin, $C_6H_3(\overset{1}{C}HO)(\overset{3}{O}CH_3)(O.\overset{4}{C}OCH_3)$.

Es gelang uns, die Darstellung des Acetvanillins bedeutend einfacher zu gestalten, als sie Tiemann und Nagai[1]) angegeben haben. Anstatt eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid auf bei 100° getrocknetes Vanillinnatrium längere Zeit einwirken zu lassen, wird Vanillin in berechneter Menge Normalkalilauge gelöst und mit der ätherischen Lösung von wenig mehr, als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid einige Male durchgeschüttelt. Hierbei verschwindet die rothbraune Färbung der wässrigen Schicht, und es scheidet sich das Acetvanillin zum Theil in farblosen Krystallen ab. Diese bringt man durch Aetherzusatz in Lösung und dampft Letzteren, nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat ein. Das Acetvanillin hinterbleibt als fast farblose, krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Ausbeute beträgt ca. 95 pCt. der Theorie. In seinen Eigenschaften stimmt das so gewonnene Acetvanillin mit dem von Tiemann und Nagai erhaltenen völlig überein.

0.2114 g Sbst.: 0.4774 g CO_2, 0.1005 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.85, H 5.15.
Gef. » 61.60, » 5.28.

(*v*)-*o*-Nitroacetvanillin, $C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(O.COCH_3)$ [1:2:3:4].

Gut getrocknetes Acetvanillin wird unter Eiskühlung und Rühren in die 4-fache Menge rother, rauchender Salpetersäure in kleinen

[1]) Diese Berichte 11, 647.

Portionen langsam eingetragen, sodass die Temperatur der Flüssigkeit +6° nicht übersteigt. Die Substanz löst sich unter starker Wärmeentwickelung mit dunkelrother Farbe auf.

Giesst man die Reactionsmasse in Eiswasser, so scheidet sich das Nitroproduct als anfangs öliger, bald fest werdender Niederschlag ab. Derselbe wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser und unter Reiben mit dem Glasstab das Nitroacetvanillin in farblosen, lanzettförmigen, flachen Nadeln aus, die bei 85—87° schmelzen und am Licht rasch eine gelbe Färbung annehmen. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt. der Theorie.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in den meisten, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, weniger löslich in heissem Ligroïn, Petroläther oder Wasser, schwer löslich in diesen Solventien in der Kälte. Aus heissem Ligroïn krystallisirt der Aldehyd in kleinen, derben, zu Ketten vereinigten Prismen.

0.1871 g Sbst.: 0.3441 g CO_2, 0.0692 g H_2O.
0.2044 g Sbst.: 10.5 ccm N (15°, 761 mm).

$C_{10}H_9NO_6$. Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86.
Gef. » 50.16, » 4.13, » 6.02.

Das in essigsaurer Lösung dargestellte Phenylhydrazon des *o*-Nitroacetvanillins krystallisirt in rothbraunen, dünnen, meist sechseckigen Blättchen. Dieselben schmelzen bei 154° (corr.) und sind leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Essigester, heissem Alkohol und Eisessig.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz.

0.1374 g Sbst.: 0.2930 g CO_2, 0,0576 g H_2O.
0.1358 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{16}H_{15}N_3O_5$. Ber. C 58.85, H 4.55, N 12.77.
Gef. » 58.16, » 4.66, » 12.81.

(*v*)-*o*-Nitrovanillin, $C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(OH)$ [1 : 2 : 3 : 4].

1 Theil Nitroacetvanillin wird in 10 Theilen Wasser suspendirt und nach Zugabe von 2—3 Theilen 33-procentiger Natronlauge erwärmt, bis völlige Lösung eintritt. Das durch verdünnte Salzsäure aus der dunkelroth gefärbten Lösung krystallinisch gefällte Nitrovanillin wird aus der 40-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt. Aus stark concentrirter wässriger Lösung, wie 1 : 20, fällt die Substanz anfangs ölig aus. Das Nitrovanillin ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Essigester, schwerer löslich in heissem Chloroform, Benzol oder Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, heissem Toluol, Ligroïn und Petroläther. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 137° (corr.) schmelzen und sich am Licht rasch braun färben.

0.9210 g Sbst.: 0.3984 g CO_2, 0.0730 g H_2O.
0.1935 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 762 mm).
$C_8H_7O_5N$. Ber. C 48.88, H 3.55, N 7.10.
Gef. » 49.16, » 3.67, » 7.06.

Das Phenylhydrazon des *v*-*o*-Nitrovanillins wurde aus essigsaurer Lösung in ziegelrothen Prismen erhalten, die bei 161—162° schmolzen.

0.1709 g Sbst.: 0.3658 g CO_2, 0.0682 g H_2O.
0.1485 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 764 mm).
$C_{14}H_{13}N_3O_4$. Ber. C 58.54, H 4.53, N 14.63.
Gef. » 58.38, » 4.43, » 14.76.

(*v*)-*o*-Nitrovanillinmethyläther, $C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)_2$ [1 : 2 : 3 : 4].

o-Nitrovanillin wird in der berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und in Druckflaschen unter Schütteln mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Reaction entzieht man der Flüssigkeit den als Oel suspendirten Nitrovanillinmethyläther durch Aether, schüttelt die ätherische Lösung einige Male mit verdünnter Natronlauge durch und trocknet sie über Kaliumcarbonat. Die Substanz hinterbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als bald krystallisirendes Oel. Rein erhält man das Product durch Lösen in der doppelten Menge Alkohol und Fällen mit der vierfachen Menge Wasser. Es krystallisirt in länglichen Prismen, die sich am Licht langsam gelb färben. Der Nitrovanillinmethyläther ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn und Petroläther. In letzteren Solventien ist er fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich.

0.2006 g Sbst.: 0.3767 g CO_2, 0.0781 g H_2O.
0.1444 g Sbst.: 7.8 ccm N (9°, 768 mm).
$C_9H_9NO_5$. Ber. C. 51.18, H 4.26, N 6.63.
Gef. » 51.21, » 4.33, » 6.57.

Das Phenylhydrazon des (*v*)-*o*-Nitrovanillinmethyläthers krystallisirt aus Eisessig in safrangelben, vielfach auf einander gelagerten Tafeln, welche bei 194° (corr.) schmelzen.

0.1928 g Sbst.: 23.8 ccm N (24°, 760 mm).
$C_{15}H_{15}N_3O_4$. Ber. N 13.95. Gef. N 13.85.

(*v*)-*o*-Nitroveratrumsäure, $C_6H_2(COOH)(NO_2)(OCH_3)_2$ [1 : 2 : 3 : 4].

Diese Säure wird erhalten, wenn man (*v*)-*o*-Nitrovanillinmethyläther in der berechneten Menge Normalkalilauge löst und bei Wasserbadtemperatur mit wenig überschüssigem Kaliumpermanganat oxydirt. Etwa unveränderter Aldehyd lässt sich durch Ausäthern der filtrirten,

gelbgefärbten, alkalischen Lösung entfernen. Aus dieser wird beim Ansäuern die Nitrosäure in farblosen Nadeln erhalten, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den gleichen Schmp. 200—202° (202—204° [corr.]) zeigen, wie die von Matsmoto dargestellte Dimethylätherisonitroprotocatechusäure[1]). Die Identität der beiden Säuren lässt sich ferner durch Vergleich der Methylester feststellen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhält man den in Nadeln krystallisirenden Ester, welcher, wie gefordert, bei 127 — 128° schmilzt.

Die (*v*)*o*-Nitroveratrumsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heissem Eisessig, Toluol, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn und Petroläther.

0.1736 g Sbst.: 0.3016 g CO_2, 0.0836 g H_2O.

0.1174 g Sbst.: 6.4 ccm N (22° 754 mm)

$C_9H_9NO_6$. Ber. C 47.58, H 3.96, N 6.17.
Gef. » 47.88, » 4.07, » 6.13.

(*v*)-*o*-Aminoveratrumsäure
$C_6H_2(COOH)(NH_2)(OCH_3)_2$ [1 : 2 : 3 : 4].

Wie Matsmoto[2]) gezeigt hat, gelingt die Reduction von Nitroveratrumsäure nicht mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Dagegen lässt sich die (*v*)*o*-Aminoveratrumsäure bei Anwendung von Eisenoxydulhydrat als Reductionsmittel gewinnen. Zu diesem Zweck werden 180 g Eisensulfat in 450 g Wasser gelöst und mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak gefällt. In das auf 92° erhitzte Gemenge trägt man die ammoniakalische Lösung von 20 g Nitroveratrumsäure in kleinen Portionen ein und hält die Mischung noch circa ¼ Stunde lang im Sieden. Aus der heiss filtrirten Lösung fällt nach dem Erkalten beim Ansäuern die Amidosäure krystallinisch nieder. Zweckmässig ist es, zur Reinigung die ausgeschiedene Amidosäure durch einen Ueberschuss an Salzsäure wieder zu lösen, die Lösung zu filtriren und aus derselben durch Zusatz von Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction die Amidosäure wieder abzuscheiden. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen und Ausäthern weitere Mengen der Dimethoxyanthranilsäure gewinnen. Die Ausbeute beträgt circa 85 pCt. der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer löslich in heissem Wasser (ca. 1 : 200), heissem Ligroïn oder Petroläther. In Uebereinstimmung mit den Angaben Kühn's[3]) wurde der Schmelzpunkt dieser Aminoveratrumsäure bei 182° (184° [corr.]) gefunden.

---

[1]) Diese Berichte 11, 134.
[2]) Diese Berichte 11, 135. [3]) Diese Berichte 28, 810.

0.1749 g Sbst.: 0.3477 g CO_2, 0.0889 g H_2O.
0.1694 g Sbst.: 10.9 ccm N (24°, 754 mm).

$C_9H_{11}NO_4$. Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.11.
Gef. » 54.22, » 5.65, » 7.15.

Zum weiteren Vergleich der von uns erhaltenen Aminoveratrumsäure mit der von **Kühn** aus dem Hemipinimid gewonnenen Dimethoxyanthranilsäure wurde die

(*v*)-*o*-Acetaminoveratrumsäure,
$C_6H_2(COOH)(NH.COCH_3)(OCH_3)_2$ [1 : 2 : 3 : 4],

nach der Vorschrift von **Kühn**[1]) dargestellt. Aus Aceton krystallisirt dieselbe in farblosen Nadeln, welche den von **Kühn** angegebenen Schmp. 189° (191° [corr.]) besitzen.

0.1702 g Sbst.: 0.3442 g CO_2, 0.0870 g H_2O.
0.1440 g Sbst.: 7.1 ccm N, (14°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}NO_5$. Ber. C 55.23, H 5.44, N 5.86.
Gef. » 55.16, » 5.68, » 5.80.

Um jeden Zweifel an der Constitution der von uns aus Acetnitrovanillin abgeleiteten Amidoveratrumsäure auszuschliessen, wurde dieselbe in

Hemipinsäure $C_6H_4(COOH)_2(OCH_3)_2$ [1 : 2 : 3 : 4],

übergeführt. Die salzsaure Diazolösung der Aminoveratrumsäure fügt man unter Umschütteln allmählich zu einer warmen wässrigen Lösung der berechneten Menge Kupfercyanür und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Aus dem ausgeschiedenen Niederschlag liess sich ebensowenig wie aus der Flüssigkeit das gebildete Nitril frei von anorganischen Beimengen erhalten. Die ganze Reactionsmasse wurde daher mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden war. Das Nitril wird hierdurch zu Hemipinsäure verseift, welche durch Ausäthern gewonnen werden kann.

Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt dieselbe nach dem Trocknen bei 100°, rasch erhitzt bei 175° (177° [corr.]), bei langsamen Erhitzen gegen 165°.

0.1712 g Sbst.: 0.3316 g CO_2, 0.0695 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_6$. Ber. C 53.09, H 4.42.
Gef. » 52.83, » 4.51.

0.3492 g neutr. hemipins. Silber gaben 0.1711 g Ag.

$C_{10}H_8O_6Ag_2$. Ber. Ag 49.0, Gef. Ag 48.99.

Nach der Vorschrift von **Wegscheider**[2]) wurde durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die warme alkoholische Lösung der Hemipinsäure neben wenig Diäthylester als Hauptproduct Monoäthylester gewonnen.

---

[1]) Diese Berichte 28, 810. [2]) Monatsh. für Chem. 16, 38.

(*s*)-*o*-Nitrovanillinmethyläther, $C_6H_1(CHO)(OCH_3)_2(NO_2)$ [1 : 3 : 4 : 6].

Der zur Nitrirung verwendete Vanillinmethyläther wird aus Vanillin, ebenso wie in methylalkoholischer Lösung nach der Vorschrift von Tiemann[1]), auch in wässriger Lösung erhalten. Die Methylirung erfolgt dann unter den gleichen Bedingungen, wie dies bereits oben bei der Methylirung des Nitrovanillins angegeben wurde.

Die Nitrirung des Vanillinmethyläthers wird durch Eintragen des Aldehyds in die doppelte Menge concentrirter Salpetersäure bewirkt, wenn man dabei eine Temperatur von 5—10° innehält. Das Reactionsproduct lässt sich durch Eiswasser aus der rothen Flüssigkeit als gelbe Krystallmasse fällen, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so feine, gelbe Nadeln, die bei 132—133° (corr.) schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, heissem Alkohol, schwer löslich in Wasser oder Ligroïn.

Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie. Geringer ist die Ausbeute an (*s*)-*o*-Nitrovanillinmethyläther, wenn die Nitrirung durch Lösen von Vanillinmethyläther in heisser, verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.16) erfolgt.

0.2005 g Sbst.: 0.3760 g CO_2, 0.0808 g H_2O.

0.1140 g Sbst.: 6.4 ccm N (9°, 758 mm).

$C_9H_9NO_5$. Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.
Gef. » 51.14, » 4.47, » 6.78.

In essigsaurer Lösung erhält man das Phénylhydrazon des (*s*)-*o*-Nitrovanillinmethyläthers als kupferglänzende, rothbraune, meist vierseitige Plättchen, welche bei 216—218° (corr.) schmelzen.

0.1731 g Sbst.: 21.6 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{15}H_{15}N_3O_4$. Ber. N 13.95. Gef. N 13.93.

(*s*)-*o*-Nitroveratrumsäure, $C_6H_2(COOH)(OCH_3)_2(NO_2)$ [1 : 3 : 4 : 6].

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man in gleicher Weise, wie dies bei der (*v*)-*o*-Nitroveratrumsäure angegeben ist. Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der Theorie. Die symmetrische Säure krystallisirt in gelblichen, bei 186—188° (188—190° corr.) schmelzenden Nadeln und unterscheidet sich von der vicinalen durch ihre grössere Löslichkeit in heissem Wasser. Dieselbe beträgt ungefähr 1 : 25. Leicht löslich ist die Säure ferner in Aether, Alkohol, Aceton, heissem Toluol oder Benzol, dagegen unlöslich in Ligroïn.

0.1908 g Sbst.: 0.3317 g CO_2, 0.0721 g H_2O.

0.1762 g Sbst.: 9.8 ccm N (26°, 768 mm).

$C_9H_9NO_6$. Ber. C 47.58, H 3.96, N 6.17.
Gef. » 47.41, » 4.19, » 6.24.

[1]) Diese Berichte 8, 1135.

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhält man den Nitroveratrumsäuremethylester vom Schmp. 143—144°.

Die von uns aus Nitrovanillinmethyläther dargestellte Nitroveratrumsäure erwies sich somit identisch mit jener, welche Tiemann und Matsmoto durch Nitriren von Veratrumsäure erhalten haben.

504. W. Muthmann und L. Stützel: Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Brom-Verbindungen der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 30. November.)

1. Sulfide.

Die Literatur über die Schwefelverbindungen der seltenen Erden ist eine recht dürftige. Zwar liegt eine Anzahl von Angaben verschiedener Forscher über diese Körper vor, doch dürfte keiner derselben sie in einigermaassen reinem Zustande bis jetzt dargestellt haben. Die alten Versuche von Mosander und Berzelius[1]) bedürfen schon deshalb einer Revision, weil damals die Trennungsmethoden noch nicht gut ausgearbeitet waren und die Genannten bei ihren Versuchen wohl zweifellos von Erdgemischen ausgingen; ein Gleiches gilt von den Angaben von Frerichs und Smith[2]), sowie von Lange[3]).

Die sorgfältigsten Versuche über unsere Körper sind wohl von Didier[4]) ausgeführt worden. Derselbe erhitzte Cerdioxyd resp. Lanthanoxyd im Schwefelwasserstoffstrom auf ca. 600° und erhielt auf diese Weise Producte, welche nach seiner Angabe sauerstofffrei waren. Doch geht die Umsetzung, wie wir uns überzeugt haben, nur sehr langsam vor sich; besonders das Cerdioxyd verwandelt sich nur dann einigermaassen vollständig in Cersulfid, wenn es als äusserst feines Pulver verwendet wird. Ein ganz sauerstofffreies Präparat konnte der Eine von uns, der schon vor 2 Jahren sich mit der Frage beschäftigte, nach Didier's Methode überhaupt nicht erhalten.

Wir haben nun eine äusserst bequeme und einfache Methode zur Herstellung der Sulfide benutzt, welche auf Umsetzung der wasserfreien Sulfate im Schwefelwasserstoffstrom beruht. Da man, wie später näher gezeigt werden soll, die Sulfide sehr leicht und quantitativ in wasserfreie Chloride und Bromide überführen kann, so ist damit

---

[1]) Berzelius, Lehrb., 5. Aufl. 2, 793.
[2]) Ann. d. Chem. 191, 359.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 82, 132.
[4]) Compt. rend. 100, 1462.

auch eine bequeme Darstellungsmethode der Letzteren aus den ja sehr leicht zu erhaltenden Sulfaten gegeben.

Als Ausgangsmaterial dienten folgende Sulfate:

$Ce_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, $La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$, $Nd_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ und $Pr_2(SO_4)_3 . 5H_2O$.

Die Salze wurden durch Erhitzen wasserfrei gemacht, im Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre bis zur Gewichtsconstanz schwach geglüht und dann bei beginnender Rothgluth im trocknen Schwefelwasserstoffstrom längere Zeit erhitzt. Sehr bald macht sich eine Aenderung der Farbe bemerkbar, und es resultirt beim Cer ein braunschwarzes bis schwarzes, beim Lanthan ein rein gelbes, beim Neodym ein olivengrünes und beim Praseodym ein hellchokoladenfarbenes Pulver. Bei der Herstellung grösserer Mengen der Sulfide, z. B. zur Gewinnung von 80 g wasserfreien Cerchlorids, wurde das wasserfreie Sulfat ohne Weiteres in eine möglichst weite Verbrennungsröhre gegeben und erhitzt. Die Ueberführung ist so gut wie quantitativ; die kleinen Differenzen bei nachfolgenden Zahlen erklären sich daraus, dass die wasserfreien Sulfate während des Wägens Wasser aus der Luft aufnahmen.

	Angewandte Menge Sulfat	Gefundene Sulfidmenge	Berechnete Sulfidmenge	Gefund. Menge auf pCt. berechnet
Ce_2S_3 . . .	3.6355	2.4004	2.4066	99.74
La_2S_3 . . .	0.7635	0.5010	0.5038	99.44
Nd_2S_3 . . .	3.6959	2.2824	2.2874	99.76
Pr_2S_3 . . .	1.3025	0.8630	0.8628	100.02

Mit Eiswasser längere Zeit geschüttelt und filtrirt, gaben die Sulfide im Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung, in Salzsäure lösten sie sich beim Kochen fast völlig klar auf.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. Ce_2S_3. Ber. S 25.53, Ce 74.47.
   Gef. » 25.12, » 74.52.
2. La_2S_3. Ber. S 25.78, La 74.22.
   Gef. » 25.63, » 74.59.
3. Nd_2S_3. Ber. S 25.07, Nd 74.97.
   Gef. » 25.26, » 74.82.
4. Pr_2S_3. Ber. S 25.47, Pr 74.52.
   Gef. » 25.39, » 74.70.

Die Ausführung der Analysen geschah in folgender Weise:

Zur Metallbestimmung wurden die Sulfide im gewogenen Platintiegel über dem Gebläse 1½—2 Stunden heftig geglüht und als Oxyd gewogen.

Zur Schwefelbestimmung wurden zwei Methoden benutzt:

1. Nach Deutecom wurde 1 Theil Sulfid mit 8 Theilen eines Gemisches gleicher Theile von Kaliumchlorat, Natriumcarbonat und Natriumchlorid erst langsam in einem grossen bedeckten Porzellantiegel bis zum

Schmelzen erhitzt und dann längere Zeit mit dem Gebläse geglüht; nach dem Erkalten wurde die Schmelze wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, auf ein Filter gebracht, der Rückstand mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen und hierauf im angesäuerten Filtrate mit Baryumchlorid gefällt.

2. 1 Theil Sulfid wurde mit 10 Theilen eines Gemenges aus 2 Theilen wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und 1 Theil Salpeter vermischt, im Platintiegel allmählich zum Schmelzen erhitzt und hierauf einige Zeit geglüht; nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser erwärmt und filtrirt; der Rückstand wurde mit reinem kohlensaurem Natrium ausgekocht, der unlösliche Theil mehrere Male ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zur Vertreibung der Salpetersäure eingedampft, hierauf in Wasser aufgenommen und mit Baryumchlorid gefällt.

Beide Modificationen lieferten gleich gute Resultate

An der Luft halten sich die Sulfide bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut, und zwar ist die Haltbarkeit um so grösser, je stärker bei der Darstellung erhitzt worden war. Von kochendem Wasser werden sie langsam unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt, am leichtesten die Lanthanverbindung. Verdünnte Säuren lösen sehr leicht unter Schwefelwasserstoffentbindung zu den betreffenden Salzen.

Die Entzündungstemperatur an trockner Luft ist eine relativ niedrige; sie liegt bei allen vier Sulfiden unterhalb Rothgluth. Cersulfid ist sogar pyrophorisch, wenn es in genügend feiner Vertheilung vorliegt; es ist uns einige Male vorgekommen, dass beim Oeffnen des Verbrennungsrohres das schwarzbraune Product ohne Weiteres Feuer fing und unter Entwickelung von schwefliger Säure verglimmte. Andere Präparate wieder entzündeten sich nicht von selbst und konnten an der Luft aufbewahrt werden. Aehnliches hat übrigens schon Lange an seinen Gemischen von Cersulfid und Ceroxyd beobachtet.

Das Product der Verbrennung ist bei allen Präparaten ein Gemenge von Oxyd und wasserfreiem Sulfat, welch' letzteres durch Eiswasser extrahirt werden kann. Daraus folgt, dass man bei der quantitativen Oxydbestimmung stark und andauernd an der Luft glühen muss, um alle Schwefelsäure auszutreiben.

Nach Mosander soll das Cersulfid beim Kochen mit Aetzkali ein grünliches Oxysulfuret geben; wir können diese Angabe nicht bestätigen, da wir auf diesem Wege immer nur gelbliches Cerihydroxyd erhielten. Ebenso wenig haben wir das krystallisirte Cersulfid Mosander's herstellen können, welches goldgelbe Schuppen bilden soll; beim Zusammenschmelzen von Cersulfid oder von Cerdioxyd mit Schwefelkalium entstand immer das dunkelbraune, scheinbar amorphe Sulfid.

Ob Mosander unter anderen Bedingungen arbeitete, als wir, oder ob sein Ausgangsmaterial fremde Beimengungen enthielt, möchten wir nicht sicher entscheiden; wahrscheinlich war wohl Letzteres der Fall.

Die specifischen Gewichte der Sulfide wurden mit dem Pyknometer bestimmt. Die Versuche selbst wurden mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt, doch standen uns nur kleine Mengen Substanz zur Verfügung, sodass infolge der dadurch bedingten unvermeidlichen Fehler die Zahlen als nicht absolut genau zu betrachten sind. Die Versuche wurden bei 11° ausgeführt. Die specifische Gewichtsbestimmung des Tetrachlorkohlenstoffes, welcher als Flüssigkeit benutzt wurde, ergab bei obiger Temperatur die Zahl 1.60967.

Es ergaben sich folgende Werthe der specifischen Gewichte:

	Spec. Gewicht	Angew. Menge	Atomgewicht
La_2S_3	4.9108	0.6361	138.2
Ce_2S_3	5.020	0.7806	139.7
Pr_2S_3	5.042	0.4347	140.4
Nd_2S_3	5.179	0.4640	143.5

Es lag bis jetzt nur eine specifische Gewichtsbestimmung des Cersulfides von Didier vor, welcher ca. 5.1 angiebt.

Wie man sieht, nehmen die specifischen Gewichte mit der Zunahme der Molekulargewichte etwas zu, im Uebrigen sind sie einander sehr ähnlich, wie dies bei Elementen von solchen übereinstimmenden Eigenschaften zu erwarten war.

Von einer Berechnung der Molekularvolumina wurde abgesehen, da die Zahlen doch nicht genau genug waren.

2. Die Chloride.

Die oben beschriebenen, leicht zu erhaltenden Schwefelverbindungen setzen sich mit Salzsäuregas glatt unter Schwefelwasserstoffentwickelung zu den wasserfreien Chloriden um; es ist damit eine Methode gegeben, diese wichtigen Körper schnell in reinem Zustande zu gewinnen, besonders, wenn es sich nicht um zu grosse Quantitäten handelt. Wir verwandelten zu diesem Zwecke die Sulfate, wie oben beschrieben, in Sulfide, verdrängten dann in dem etwas abgekühlten Verbrennungsrohr den Schwefelwasserstoff zunächst durch Kohlendioxyd und dieses durch reinen, scharf getrockneten Chlorwasserstoff, welcher durch Eintröpfeln concentrirter Schwefelsäure in reine concentrirte Salzsäure erhalten worden war. Dann wurden die Flammen des Verbrennungsofens wieder höher gedreht und die Substanzen einige Zeit auf einer Temperatur erhalten, welche beginnende Rothgluth nicht überstieg.

Die Einwirkung beginnt sehr bald, was man an der Farbenänderung der meist dunklen Sulfide erkannt, und es hinterbleibt beim Cer und Lanthan zuletzt ein rein weisses, beim Praseodym ein grünes und beim Neodym ein prächtig rosa gefärbtes Product. Um die Luftfeuchtigkeit völlig auszuschliessen, bringt man am Ende des Verbrennungsrohres, besonders beim Erkalten, eine Chlorcalciumröhre an. Kleinere Mengen, die gewogen werden sollten, wurden im

Porzellanschiffchen, grössere direct in das Verbrennungsrohr eingeführt. Einmal haben wir nach dieser Methode 100 g wasserfreies Cerosulfat in das Chlorid verwandelt; die Operation war in 4 Stunden beendet. Bei Anwendung solch' grosser Quantitäten muss man ein ziemlich langes Verbrennungsrohr verwenden, da durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs Schwefel sich bildet, der zuletzt, eventuell unter Anwendung eines Kohlendioxydstromes, in das aus dem Ofen herausragende Ende des Rohres hinein zu destilliren ist. Vorwärmen des einzuführenden Gases beschleunigt die Operation ausserordentlich.

Nachstehende Tabelle giebt die Mengen des angewandten Sulfides und des erhaltenen Chlorides an:

	Angewandte Menge von Sulfid	Erhaltene Chloridmenge	Berechnete Menge Chlorid	Auf pCt. berechnet
Ce_2S_3	0.2575	0.3655	0.3638	100.46
La_2S_3	0.1307	0.1718	0.1716	100.12
Nd_2S_3	0.2273	0.2971	0.2967	100.13
Pr_2S_3	0.1286	0.1690	0.1686	100.23

Die nur sehr wenig zu hohen Werthe finden ihre Erklärung dadurch, dass die wasserfreien Chloride äusserst begierig Wasser aus der Luft aufnehmen.

Cer- und Lanthan-Chlorid sind, wie oben erwähnt, rein weisse, krystallinische Massen, Neodymchlorid ist rosa gefärbt, Praseodymchlorid grün. Sie nehmen beim Liegen an der Luft sehr schnell Wasser auf und lösen sich, wenn obige Temperatur bei der Darstellung nicht allzusehr überschritten wird, völlig klar und zwar unter Zischen im Wasser auf; ebenso sind alle in Alkohol löslich. Sie sind sehr schwer flüchtig und verhältnissmässig leicht schmelzbar.

Die Analyse ergab für das Cerchlorid nach folgenden Zahlen eine Zusammensetzung der Formel $CeCl_3$.

$CeCl_3$. Ber. Cl 43.20, Ce 56.43.
Gef. » 42.91, » 56.79.

Zur Analyse wurde das abgewogene wasserfreie Cerchlorid in Wasser gelöst, das Chlor mit Silbernitrat abgeschieden und als Chlorsilber gewogen; im Filtrat wurde das überschüssige Silber mit Salzsäure gefällt und hierauf das Cer mit Ammoniak abgeschieden, geglüht und als Dioxyd gewogen.

Wir haben selbstredend auch versucht, ob sich nicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die wasserfreien Sulfate direct die Chloride erhalten lassen, konnten indessen sauerstofffreie Körper so nicht darstellen. Die Sulfate zerfallen bei höherer Temperatur zu leicht in Oxyde und Schwefeltrioxyd; es waren allerdings in einem durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Sulfat bei ca. 500° erhaltenen Reactionsproduct nicht unbedeutende Mengen von Chlorid nachweisbar, doch löste sich die Masse nicht klar in Wasser auf.

Unmöglich ist es nicht, dass bei einer etwas niedriger liegenden Temperatur die Umsetzung glatt erfolgt, doch ist der Umweg über das Sulfid der grösseren Sicherheit wegen vorzuziehen.

Zum Schlusse möchten wir noch kurz die Literatur über den oben behandelten Gegenstand besprechen. Eine der unseren ähnliche Methode scheint schon Mosander[1]) zur Herstellung von wasserfreiem Cerchlorid verwendet zu haben, doch mit dem Unterschiede, dass er das Sulfid im Chlorstrom erhitzte. Ein von uns angestellter Versuch zeigte, dass die Reaction sehr heftig, unter Feuererscheinung und Zerstäuben der Substanz, vor sich geht; auch springen dabei leicht die Röhren.

Das gewöhnliche Verfahren besteht darin, dass man eine Lösung der Oxyde in Salzsäure mit Chlorammonium eindampft und die trockne Salzmasse dann bis zum Verjagen des Chlorammoniums glüht. Man darf bei Anwendung desselben mit dem Salmiak nicht sparen und muss das Trocknen des Salzgemisches bei möglichst niedriger Temperatur — auf dem Dampfbade — ausführen, weil sonst durch die Reaction der Chloride mit Wasserdampf Oxyde sich bilden, genau wie dieses beim Chlormagnesium der Fall ist. Diese Methode dürfte, wenn es sich um Herstellung grösserer Mengen handelt und ein kleiner Sauerstoffgehalt nicht schadet, die bequemste sein. Insbesondere die Kaliumdoppelchloride der Metalle, die zur elektrolytischen Gewinnung der Metalle sich eignen, haben wir immer in dieser Weise hergestellt. Wenn Kilogramme der Chloride gemacht werden sollen, so bedarf man bei Anwendung der Sulfidmethode besonderer Einrichtungen, welche uns nicht zur Verfügung standen.

Von sonstigen Methoden sind noch zu erwähnen die von L. Meyer[2]), Erhitzen von Cerdioxyd im Verbrennungsrohr im Tetrachlorkohlenstoffdampf, und Didier[3]), Erhitzen von Dioxyd in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor; in beiden Fällen verläuft die Reaction ziemlich träge. Pettersson glühte ein Gemenge der Oxyde mit Kohle im Porzellanrohr im Chlorstrom, wobei die Chloride, wenigstens theilweise, sublimiren; doch müssen wegen der Schwerflüchtigkeit sehr hohe Temperaturen verwendet werden. Durch Erhitzen der trocknen Oxalate im Salzsäurestrom konnten wir bei zwei Versuchen nur sauerstoffhaltige Körper erhalten, die sich nicht klar in Wasser lösten. Nach unseren Erfahrungen ist die oben beschriebene Methode zur Herstellung reiner Producte die bequemste und sicherste.

3. Cerbromid.

Auch zur Darstellung der Bromide kann die beschriebene Methode mit Vortheil benutzt werden, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

[1]) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl. II, 790.
[2]) Diese Berichte 20, 681. [3]) Compt. rend. 101, 882.

Etwa 3 g Cersulfid wurden im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr auf 400—600° im Bromwasserstoffstrom erhitzt; letzterer wurde nach der üblichen Methode aus Phosphor, Wasser und Brom erhalten. Schon nach 10 Minuten begann das Pulver, sich zu entfärben, und nach $^3/_4$-stündiger Einwirkung war die Reaction vollendet; es wurde ein schneeweisses, krystallinisches, in Wasser klar lösliches Pulver erhalten, das aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzog.

Die Analyse stimmte auf $CeBr_3$:

Ber. Br 63.16, Ce 36.84.
Gef. » 62.82, » 36.28.

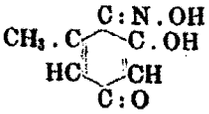
München, Herbst 1899.

505. Ferdinand Henrich: Ueber die Constitution des Mononitrosoorcins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 28. November.)

Bei Betrachtungen über die Constitution der zwei Modificationen des Mononitrosoorcins[1]) ging ich seinerzeit von der Formel:



aus. Dieselbe war damals der allgemein übliche Ausdruck für die Constitution dieser Verbindung[2]). Das Mononitrosoorcin erscheint darnach als das Oxim eines Oxy-para-toluchinons[3]). — Nunmehr hat das Studium des Monomethyläthers des Nitrosoorcins ergeben, dass das Mononitrosoorcin sich von einem Oxy-ortho-toluchinon ableitet.

Der Monomethyläther des Nitrosoorcins entsteht einerseits beim Kochen des Letzteren mit 3-procentiger methylalkoholischer Salzsäure[4]), andererseits durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den Monomethyläther des Orcins[5]). Bei der zuletzt erwähnten Reaction

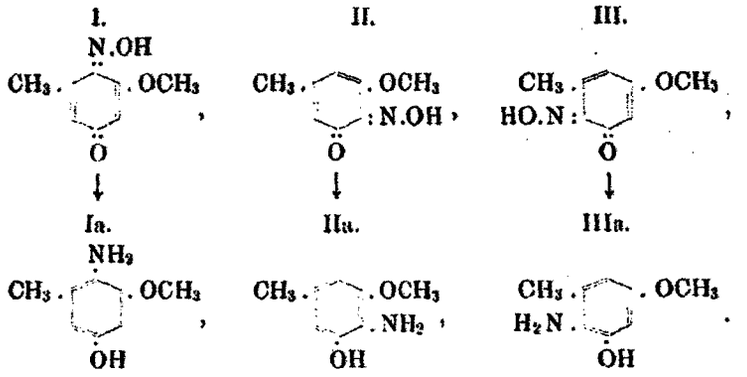
[1]) Monatshefte für Chemie etc. Wien, Bd. 18, 142 (1897).

[2]) S. Roscoe und Schorlemmer's ausführliches Lehrbuch der Chemie, Bd. 4, Theil 2, S. 378.

[3]) Ueber den Beweis, dass Mononitrosoorcin ein Oxim, und kein wirklicher Nitrosokörper ist, siehe Monatshefte 18, 183.

[4]) Monatshefte 18, 179 (1897). [5]) ibid. 18, 176.

können sich drei Isonitrosoderivate bilden, denen drei Amidophenole entsprechen.



Das Reductionsproduct des oben erwähnten Nitrosoorcinmonomethyläthers giebt nun bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein **Monoacetylderivat**, welches aus verdünntem Alkohol (1 : 2) in Nädelchen vom Schmp. 156—157° krystallisirt. Analyse und Verhalten stimmen auf die Formel $CH_3CO.NH.C_7H_5(OH).OCH_3$.

0.1554 g Sbst.: 0.3481 g CO_2, 0.0974 g H_2O.
0.1662 g Sbst.: 11 ccm N (17.5°, 736 mm).
0.3078 g Sbst.: 0.3688 g AgJ (Methoxylbestimmung nach Zeisel).

Ber. C 61.49, H 6 73, N 7.19, OCH_3 15.90.
Gef. » 61.09, » 7.03, » 7.44, » 15.84.

Bei der trocknen Destillation geht dies Acetylderivat unter Abspaltung von Essigsäure in einen Anhydrokörper über, welchem nach allen seinen Eigenschaften folgende Constitution zukommen muss:



0.1492 g Sbst.: 0.3691 g CO_2, 0.0845 g H_2O.
0.1304 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 733 mm).
0.3152 g Sbst.: 0.419 g AgJ (Methoxylbestimmung nach Zeisel).

Ber. C 67.77, H 6.23, N 7.93, OCH_3 17.51.
Gef. » 67.47, » 6.31, » 8.27, » 17.56.

Das **Methoxy-μ-methyltoluoxazol** krystallisirt aus Alkohol in weissen Kryställchen vom Schmp. 71.5—72° und besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Es entsteht auch aus dem Oxy-μ-methyltoluoxazol[1]), welches bei der Destillation etc. des Tri-

[1]) Monatshefte 19, 509 (1898).

acetylamidoorcins erhalten wurde, durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat. Durch concentrirte Salzsäure wird der Anhydrokörper beim Erhitzen unter Druck in salzsaures Amidoorcin, Methylchlorid und Essigsäure zerlegt.

Die Entstehung eines solchen Anhydrokörpers setzt aber die benachbarte Stellung der Hydroxyl- und Amido-Gruppe im Benzolkern des Ausgangsmaterials voraus. Dadurch werden die früher benutzten Formeln I und Ia ausgeschlossen.

Eine weitere Bestätigung dafür, dass das monomethylirte Nitrosoorcin (und damit auch das Nitrosoorcin) ein *o*- und kein *p*-Chinonoxim ist, ergab sich aus dem Vergleiche desselben mit Nitrosoderivaten des Monoäthyläthers des Resorcins, welche C. Kietaibl [1]) dargestellt hat. Bisher habe ich zwei dieser Nitrosoderivate mit meinem Nitrosoorcinäther verglichen. Das eine bildet intensiv gelbgefärbte, goldglänzende Krystallnädelchen, das andere — dem ersteren isomere — dagegen ganz schwach gelb gefärbte, glanzlose Kryställchen. Schon die Farbe beider Nitrosoderivate deutet darauf hin, dass das eine ein *o*-, das andere ein *p*-Nitrosophenol ist. Kietaibl bewies dies dann auch, indem er die Reductionsproducte seiner Nitrosoderivate mit Harnstoff zusammenschmolz. Das aus dem mattgelben Körper erhaltene Amidophenol war der Orthocondensation mit Harnstoff nicht fähig; das Amidophenol aus dem intensiv gelb gefärbten, glänzenden Nitrosoäther trat mit Harnstoff zu einem Orthocondensationsproduct zusammen. — Das *p*-Amidophenol liess sich ausserdem zu einem fassbaren Chinon oxydiren.

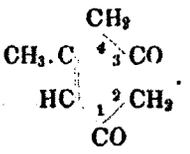
Nun krystallisirt der von mir beschriebene Mononitrosoorcinäther in lebhaft glänzenden, intensiv dunkel braungelb gefärbten, langen Nadeln und sein Reductionsproduct, welches, wie oben bewiesen, der Orthocondensation leicht unterliegt, liess sich nicht zu einem fassberen Chinon oxydiren. Unter durchaus gleichen Bedingungen wurden das Amidophenol aus dem *p*-Nitrosoresorcinäther Kietaibl's und dasjenige aus dem Nitrosoorcinäther mit Bichromatlösung oxydirt. Dabei zeigte sich, dass beim Eintropfen der Amin- in die Bichromat-Lösung bei Kietaibl's Verbindung eine bedeutende, bei meiner Verbindung eine nur sehr geringe Temperaturerhöhung eintrat. Im ersten Falle war es leicht, durch Ausäthern der Oxydationsflüssigkeit ein Chinon zu isoliren, im zweiten Falle konnte ein Chinon nicht gefasst werden. — Schon früher stellte ich fest, dass sich eine alkalische Lösung des Methyläthers des Amidoorcins durch den Sauerstoff der Luft zu einem

[1]) Monatsh. 19, 536 (1898); stellungsisomere Nitrosoproducte des Phoroglucindiäthyläthers beschreiben zuerst Weidel und Moldauer, Monatsh. 17, 462; Weidel und Pollak führten sodann (Monatsh. 18, 347) den Nachweis, dass der eine dieser Aether ein *o*-, der andere ein *p*-Chinonoxim ist.

Phenoxazinkörper oxydirt, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Ein ganz ähnlicher rother Farbstoff entsteht bei der Selbstoxydation der alkalischen Lösung desjenigen Aminophenols von Kietaibl, welches der Orthocondensation fähig ist. — Auch im Verhalten gegen Eisenchlorid gleicht mein Monomethylamidoorcinäther durchaus dem *o*-Amidophenol Kietaibl's. Es entsteht auf Zusatz eines Tropfens $FeCl_3$ zur wässrigen Lösung bei beiden Chlorhydraten zuerst eine schwache Gelbfärbung, welche immer dunkler wird; zuletzt scheidet sich ein rother Niederschlag aus. Das *p*-Amidophenol Kietaibl's zeigt gegen Eisenchlorid eine andere Farbenreaction.

Kurz, der von mir beschriebene Monomethyläther des Amidoorcins gleicht in der auffälligsten Weise dem von Kietaibl als *o*-Amidophenol charakterisirten Monoäthyläther des Amidoresorcins [1]).

Es bleibt daher noch die Auswahl zwischen den Formeln II, IIa und III, IIIa für den Aether des Nitrosoorcins und sein Reductionsproduct. Da dieser Aether nun leicht aus dem Nitrosoorcin durch Esterificirung mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht, so erscheinen mir die Formeln III, IIIa aus folgenden Gründen nicht wahrscheinlich: Orcin (und analog andere 1.3-Dioxybenzole) reagirt bekanntlich [2]) bei der Methylirung und der Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure in der vollständig umgelagerten, secundären Form:



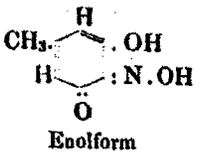
Der Verlauf der Methylirung beweist, dass die Methylengruppe No. 2 zwei Methylgruppen aufzunehmen im Stande ist, während an das Kohlenstoffatom No. 4 nur eine Methylgruppe tritt. Die Methylengruppe No. 2 scheint also reactionsfähiger zu sein als No. 4 [3]). Es wird deshalb auch die salpetrige Säure, wenn nur 1 Mol.-Gew. derselben einwirkt, mit der reactionsfähigeren Methylengruppe zuerst reagiren.

[1]) Sehr interessant wäre es, die *o*- und *p*-Nitrosoresorcinäther Kietaibl's, sowie auch den Aether des Nitrosoorcins auf die Fähigkeit zu untersuchen, sich mit Diphenylcarbinol oder Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol zu condensiren. Nur beim *p*-Nitrosoäther wäre — falls er wirklich ein Chinonoxim ist — nach den interessanten Untersuchungen von Möhlau (diese Berichte 31, 2351), sowie von Möhlau und Klopfer (diese Berichte 32, 2146), ein Condensationsproduct zu erwarten.

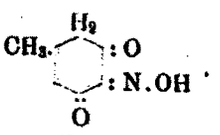
[2]) Herzig und Zeisel, Monatsh. 11, 313 (1890).

[3]) Vergl. diese Berichte 32, 669 und Monatshefte 20, 541.

Daher ertheile ich den beiden Modificationen des Mononitrosoorcins im Anschluss an die betreffende frühere Untersuchung [1]) zunächst folgende Formeln:



Enolform



Ketoform

Im Sinne dieser sind die Formeln aller vom Nitrosoorcin abgeleiteten Verbindungen umzugestalten. In einer ausführlichen Abhandlung, in welcher der oben geführte Constitutionsbeweis in mehrfacher Hinsicht ergänzt werden soll, komme ich später darauf zurück.

Bei der Wiederholung der Versuche Kietaibl's fand ich, dass der Monoäthyläther des Nitrosoresorcins in zwei ähnlichen Modificationen existirt wie das Mononitrosoorcin. Beim Umkrystallisiren des frisch dargestellten Reactionsproductes aus Benzol entstand ein Gemisch von intensiv dunkelgrünen Krystallen, welche die ganze Flüssigkeit erfüllten, und kleinen, gelben, kugeligen Aggregaten. Letztere krystallisirten aus absolutem Alkohol in goldglänzenden Blättchen und sind eben Kietaibl's reiner o-Nitrosoresorcinäther. Als eine Probe der grünen und eine der gelben Krystalle im Schmelzpunktsröhrchen in demselben Bade erhitzt wurden, änderten die grünen Krystalle bei ca. 120° ihre Farbe, wurden gelb und zeigten nun denselben Schmelzpunkt wie die gelbe Verbindung.

Nachschrift. In dem soeben erschienenen Heft No. 16 dieser Berichte findet sich eine Arbeit von Farmer und Hantzsch (S. 3108), welche mir zu einigen Bemerkungen Veranlassung giebt. Die oben mitgetheilte Untersuchung (welche bereits in der Redaction dieser Zeitschrift war, als die Untersuchung der beiden Forscher erschien) ist die Fortsetzung meiner Arbeiten über das Mononitrosoorcin, welche ich in diesen Berichten 29, 989 und in den Monatsheften für Chemie Bd. 18, 142 [2]) veröffentlicht habe. Die directe Weiterführung derselben musste wegen der Studien der — von mir aus theoretischen Gründen vorausgesehenen — Reactionsfähigkeit der Methylengruppe des Glutaconsäureesters eine Unterbrechung erleiden. In der ausführlichen Untersuchung in den Monatsheften habe ich den Nachweis geführt, dass das Mononitrosoorcin in einer gelben, stabilen und einer rothen labilen Modification existirt. Durch Ansäuern der heissen Lösung des Nitrosoorcinkaliums mit Schwefelsäure hatte ich die labile Modification in »rubinrothen, lebhaft schillernden Nadeln« dargestellt.

[1]) Monatsh. 18, 163 (1897).

[2]) Farmer und Hantzsch citiren nur ein kurzes Referat meiner Arbeiten in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Farmer und Hantzsch haben nun »durch sehr vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung (des Nitrosoorcins) mit Schwefelsäure« die labile Modification in reinerem Zustande erhalten als ich, sodass dieselbe sich scharf bei 128° in die gelbe Modification umwandelte. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit derjenigen überein, welche ich bei der grünen Modification des Aethyläthers des Mononitrosoresorcins, von der oben die Rede war, gemacht habe. Auch diese wandelt sich bei 120° fast momentan in die gelbe um. Da ich seinerzeit die rothe Modification sehr häufig durch Ansäuern der alkalischen Nitrosoorcinlösung mit verdünnter Schwefelsäure unter den verschiedensten Bedingungen darstellte, ohne dass es gelang, ein Product von den Eigenschaften, die Farmer und Hantzsch beschreiben, zu erhalten, so wäre es sehr interessant, wenn die beiden Forscher Angaben über die Temperatur- und Concentrations-Verhältnisse ihrer Versuche machen wollten. — Wenn Farmer und Hantzsch die stark saure Natur des Nitrosoorcins betonen, so wiederholen sie schon von mir ausdrücklich gekennzeichnete Thatsachen. Die Titration des Nitrosoorcins ist in den Monatsheften bereits durch experimentelle Daten belegt. Ein schon damals ausführlich besprochener Beweis für die stark saure Natur ist die Thatsache, dass es sich wie eine Carbonsäure durch Kochen mit 3-proc. alkoholischer Salzsäure esterificiren lässt. Ferner recapitulire ich die auffallende Beständigkeit des Nitrosoorcins im Vergleich zum Nitrosoresorcin (und ähnlichen Verbindungen), welches oft zum Theil verschmiert, wenn man seine alkalische Lösung bei nur mässig erhöhter Temperatur ansäuert. Ueber alle diese Fragen ist eine ausführliche Experimentaluntersuchung im Gange, und ich möchte bitten, mir dies Gebiet noch einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

506. Arthur Rosenheim und Herrmann Itzig: Ueber einige complexe Salze der Weinsäure und Aepfelsäure und ihr specifisches Drehungsvermögen[1]).

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. November.)

Durch die Untersuchung von H. Hädrich[2]) wurde nachgewiesen, dass das ungewöhnlich hohe molekulare Drehungsvermögen der Lösungen gewisser weinsaurer Salze, nämlich der Boryl-, Arsenyl- und Antimonyl-Tartrate mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie vollständig im Einklange steht und durch die in

[1]) Vergl. H. Itzig, Inaug.-Dissert. Erlangen 1899.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 476.

der Lösung vorhandenen, mehr oder minder beständigen, complexen Anionen bedingt ist. Auf dieselbe Ursache ist der drehungssteigernde Einfluss der Borsäure auf Aepfelsäure[1]), der wolfram- und molybdän-sauren Salze[2]) auf Tartrate, Malate und manche Zucker, sowie die neuerdings von P. Walden[3]) beobachtete analoge Wirkungsweise von Uranylnitrat zurückzuführen.

Abgesehen von den Arsenyl- und Antimonyl-Tartraten sind die hierbei in Lösung entstandenen complexen Verbindungen in festem Zustande noch nicht isolirt; doch beweisen zahlreiche andere, besonders analytische Beobachtungen, dass hydroxylreiche organische Verbindungen, wie Zucker, Glycerin und viele Oxysäuren, eine sehr ausgesprochene Neigung haben, Metalloxyde sehr wahrscheinlich an den Alkoholhydroxylgruppen complex zu binden. Verwiesen sei in dieser Beziehung noch auf die Versuche von Kahlenberg über Kupfer- und Blei-Alkalitartrate[4]).

Neuerdings ist es dann auch thatsächlich F. Bullnheimer[5]) gelungen, Kupferalkaliverbindungen des Glycerins in schön charakterisirter Form zu isoliren, wodurch diese Annahme weiter gestützt wird, und in allerletzter Zeit, lange nach Vollendung des in Folgendem beschriebenen Versuchs, haben F. Bullnheimer und C. Seitz[6]) über krystallisirende Kupferalkalitartrate berichtet, in denen Metall den Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppen ersetzt.

Schon früher hatten A. Rosenheim und P. Woge[7]) ähnlich zusammengesetzte, gut krystallisirende Alkaliberylliumtartrate erhalten; der genaueren Untersuchung dieser letzteren Verbindungen besonders in Beziehung auf ihr optisches Drehungsvermögen, waren die folgenden Versuche gewidmet. Es wurden entsprechende Verbindungen der Aepfelsäure neu dargestellt, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen, und es wurde nachgewiesen, dass man ganz allgemein in den Berylliumsalzen ein ausgezeichnetes Mittel zur Erhöhung der Drehung mancher optisch activen Körper hat

I. Berylliumweinsaure Salze.

In der oben citirten Untersuchung sind zwei Reihen von berylliumweinsauren Alkalisalzen beschrieben worden, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln — der Uebersichtlichkeit halber seien sie dualistisch geschrieben — ausgedrückt wird.

$$R_2O \cdot 4BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + x\,aq\ ^8).$$
$$R_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + x\,aq.$$

[1]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 59, 243.
[2]) Gernez, Compt. rend. 104 u. ff. [3]) Diese Berichte 30, 2889.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 577.
[5]) Diese Berichte 31, 1453. [6]) Diese Berichte 32, 2347.
[7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 283. [8]) R = K, Na, NH_4.

Die ersteren Verbindungen — sie seien als Diberylliumtartrate bezeichnet — werden als schön krystallisirende Salze bei vollständiger Absättigung siedender wässriger Lösungen von Alkalibitartraten mit frisch gefälltem Berylliumoxydhydrat erhalten; die letztere Reihe der Monoberylliumtartrate dagegen ist etwas weniger gut charakterisirt.

Diberylliumtartrate.

Das Kalium-Natrium- und Ammonium-Salz dieser Reihe wurden dargestellt, durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt und analysirt. Die folgenden Analysen beweisen die Reinheit der erhaltenen Körper.

Kaliumdiberylliumtartrat, $KBe_2C_4H_3O_7 + 3H_2O$.

Ber. K 14.23, Be 6.57, C 17.52.
Gef. » 14.07, 13.97, » 6.75, 6.74, » 17.14, 17.46.

Natriumdiberylliumtartrat, $NaBe_2C_4H_3O_7 + 4^1/_2H_2O$.

Ber. Na 8.07, Be 6.32, C 16.84.
Gef. » 8.01, 7.85, » 6.18, 6.24, » 17.18, 17.02.

Ammoniumdiberylliumtartrat, $(NH_4)Be_2C_4H_3O_7 + 4^1/_2H_2O$.

Ber. NH_4 6.43, Be 6.43, C 17.14.
Gef. » 6.59, 6.54, » 6.27, 6.32, » 17.02, 16.91.

Die Bestimmung der specifischen Drehung der wässrigen Lösungen dieser drei Salze ergab die folgenden Resultate. Die Messungen wurden mit Hülfe eines Laurent'schen Halbschattenapparates, dessen Nonius die Ablesung von halben Minuten gestattete, bei Natriumlicht ausgeführt. Die specifische Drehung wurde berechnet auf die wasserfreien Verbindungen, $RBe_2C_4H_3O_7$. In den folgenden Tabellen sind in der ersten Columne unter c die in 100 ccm der Lösungen enthaltenen Gewichtsmengen wasserfreier Substanz, in der zweiten Columne der im 200 mm-Rohr abgelesene Drehungswinkel verzeichnet, die dritte und vierte Columne enthalten die daraus berechnete, specifische bezw. molekulare Drehung.

I. $KBe_2C_4H_3O_7 + 3H_2O$.

Angewendet: 2.5432 g = 1.887 $KBe_2C_4H_3O_7$.
t = 20°.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1.887	+ 3° 44′	+ 98.83°	+ 217.4
0.9435	+ 1° 52′	+ 98.83°	+ 217.4
0.4718	+ 0° 57′	+ 100.7°	+ 221.5
0.2359	+ 0° 29′	+ 102.4°	+ 225.3

II. $NaBe_2C_4H_3O_7 + 4^1/_2H_2O$.

Erste Beobachtungsreihe.

Angewendet: 7.176 g = 4.6899 $NaBe_2C_4H_3O_7$.
t = 20°.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
4.6899	+ 10° 6′	+ 107.7	+ 219.7
2.3449	+ 5° 8′	+ 107.7	+ 222.1
1.1725	+ 2° 34′	+ 109.4	+ 226.2
0.58625	+ 1° 18′	+ 110.9	+ 226.2
0.29315	+ 0° 39′	+ 110.9	+ 226.2
0.14658	+ 0° 19.5′	+ 110.9	+ 226.2

Zweite Beobachtungsreihe.

Angewendet: 5.470 g = 3.5847 $NaBe_2C_4H_3O_7$.
t = 20°.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
3.5847	+ 7° 46′	+ 108.3	+ 220.9
1.79265	+ 3° 53′	+ 108.3	+ 220.9
0.8962	+ 1° 57.5′	+ 109.4	+ 223.2
0.4481	+ 0° 59′	+ 109.8	+ 224.0
0.22405	+ 0° 29.5′	+ 109.8	+ 224.0

III. $(NH_4)Be_2C_4H_3O_7 + 4^1/_2H_2O$.

Angewendet: 7.1003 g = 4.6095 $(NH_4)Be_2C_4H_3O_7$.
t = 20°.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
4.6095	+ 10° 56′	+ 118.6	+ 236.0
2.3048	+ 5° 28′	+ 118.6	+ 236.0
1.1524	+ 2° 44′	+ 118.6	+ 236.0
0.5762	+ 1° 24′	+ 121.5	+ 241.7
0.2881	+ 0° 42′	+ 121.5	+ 241.7

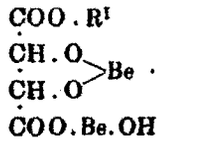
Die Molekulardrehung dieser drei Alkalisalze ist also innerhalb geringer Schwankungen gleich, wie aus folgender Nebeneinanderstellung ersichtlich ist.

	Kaliumsalz	Natriumsalz	Ammoniumsalz
$[M]_D$:	225.3°	225.1°	241.7°

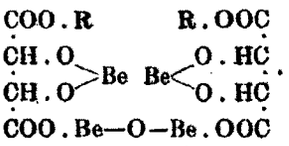
Die Salze enthalten, wie weiterhin hieraus zu folgern ist, ein complexes Anion, und zwar ist die Dissociation schon in verhältnissmässig concentrirten Lösungen eine fast vollständige, da die Werthe

für $[M]_D$ bei steigender Verdünnung nur sehr wenig wachsen. Das complexe Anion ist offenbar ausserordentlich beständig und keiner stärkeren hydrolytischen Spaltung unterworfen; denn zum Unterschied von den bei den Boryl- und Arsenyl-Tartraten[1]) erhaltenen Werthen bleibt hier die molekulare Drehung, ähnlich wie bei den Antimonyltartraten, bei starker Verdünnung vollständig constant.

Die obigen Werthe sind unter der Annahme berechnet, dass den Salzen die folgende Constitution zukommt:



Nach der Beweisführung von Kahlenberg[2]) für die Kupfer- und Blei-Tartrate ist es nun nicht unwahrscheinlich, dass auch den Berylliumtartraten die verdoppelte Formel zukommt[3]):



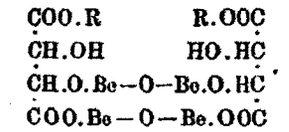
Es würden alsdann die Werthe für die molekulare Drehung sich etwas ändern, da die Umrechnung auf krystallwasserfreie Substanzen statt auf die Formel $RBe_2C_4H_3O_7$ auf die Formel $^1/_2(R_2Be_4C_8H_4O_{13})$ ausgeführt werden müsste; doch sind die hierdurch verursachten Abweichungen geringfügig und für die aus den Beobachtungen zu ziehenden Schlüsse irrelevant.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeiten des Kalium- und Natrium-Salzes spricht allerdings dafür, dass wahrscheinlich, der Auffassung Kahlenberg's entsprechend, auch diesen Verbindungen die verdoppelte Formel zukommt. In der folgenden Tabelle sind

---

[1]) Vergl. Hädrich, l. c. [2]) loc. cit.

[3]) Aus der Zusammensetzung der Salze ergiebt sich für ihre Constitution die nothwendige Folgerung, dass ausser den Wasserstoffatomen der beiden Carboxylgruppen der Weinsäure auch die Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt sind. Ausser der oben angenommenen symmetrischen Sructurformel ist noch das folgende Formelbild denkbar:



Eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ist jedoch kaum möglich.

unter I die Werthe der molekularen Leitfähigkeit von $^1/_2(K_2Be_4C_8H_4O_{13} + 7H_2O)$, unter II zwei verschiedene Bestimmungen von $^1/_2(Na_2Be_4C_8H_4O_{13} + 10H_2O)$ verzeichnet.

v	I	II		
32	43.6	38.6	38.3	Für das Kaliumsalz ist
64	46.8	40.7	40.3	$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 20.3$, für das
128	50.2	43.6	42.9	Natriumsalz = 20.7
256	52.5	45.9	45.8	
512	57.1	53.4	52.1	
1024	68.9	59.3		

Aus diesen Werthen ist zu folgern, dass die gemessenen Verbindungen Neutralsalze eines complexen Anions $Be_4C_8H_4O_{13}^=$ sind.

Monoberylliumtartrate.

Die Salze dieser Reihe werden erhalten, wenn Berylliumoxydhydrat mit einer wässrigen Lösung der auf 2—3 Moleküle berechneten Menge der Alkalibitartrate in der Siedehitze behandelt wird. Beim Einengen scheidet sich der angewendete Ueberschuss des weinsauren Salzes quantitativ aus und hinterbleibt ein Syrup, der zu einer glasigen, zerspringenden Masse von constanter Zusammensetzung erstarrt.

Die Salze sind ebenfalls Verbindungen eines complexen Anions, wie die Bestimmung der molekularen Drehung zeigte; sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung der in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupferverbindung und haben demgemäss wohl die Constitution:

$$\begin{array}{ll} \dot{C}OO.R & R.OO\dot{C} \\ \dot{C}H.OH & HO.H\dot{C} \\ \dot{C}H.OH & HO.H\dot{C} \\ \dot{C}OO.Be-O-Be.OO\dot{C} & \end{array}$$

Die Analysen dieser Verbindungen führten zu den folgenden Ergebnissen.

Kaliummonoberylliumtartrat, $K_2Be_2C_8H_9O_{13} + 2H_2O$.
Ber. K 17.43, Be 4.05.
Gef. » 17.37, » 4.12.

Ammoniummonoberylliumtartrat, $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{13} + 2H_2O$.
Ber. NH_4 8.96, Be 4.48.
Gef. » 8.91, 9.00, » 4.46, 4.46.

Natriummonoberylliumtartrat, $Na_2Be_2C_8H_9O_{13} + 3H_2O$.
Ber. Na 10.70, Be 4.19.
Gef. » 10.40, 10.59, » 4.11, 4.08.

Die Bestimmung der molekularen Drehung des Kalium- und Ammonium-Salzes — die Natriumverbindung konnte nicht in grösseren Mengen rein erhalten werden, sondern enthielt stets Beimengungen von Bitartrat — führte zu den folgenden Ergebnissen.

$t = 20°$. $l = 200$ mm.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
	I. $K_2Be_2C_8H_8O_{13}$.		
1.9826	+2° 26′	+61.39°	+ 125.2°
0.9913	1° 13′	61.39°	125.2°
0.4956	0° 36.5′	61.39°	125.2°
0.2473	0° 18′	61.39°	125.2°
3.744	4° 33′	60.9°	124.2°
1.872	2° 16.5′	60.9°	124.2°
0.936	1° 8′	60.9°	124.2°
0.468	0° 34	60.9°	124.2°
0.234	0° 17′	60.9°	124.2°
	II. $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{13}$.		
1.9124	+2° 36′	+67.97°	+125.8°
0.9562	1° 18′	67.97°	125.8°
0.4781	0° 39′	67.97°	125.8°
0.23905	0° 19.5′	67.97°	125.8°

Auch hier zeigt sich also, dass die molekulare Drehung der beiden gemessenen Salze gleich ist, dass sie mithin beide dasselbe complexe Anion, $Be_2C_8H_8O_{13}^{=}$, enthalten, welches selbst in stark verdünnten Lösungen nicht hydrolytisch gespalten wird.

Die Aenderung der molekularen Drehung des Weinsäureions mit Eintritt des Berylliums geht sehr deutlich aus der folgenden Nebeneinanderstellung hervor.

Molekulare Drehung $[M]_D$ von

	Bitartrat [1])	Tartrat [1])	Monoberyllium-tartrat	Diberyllium-tartrat
Ammonium . . .	+42.8°	+63.0°	+125.8°	+241.7°
Kalium	42.5°	64.4°	124.7°	225.3°
Natrium	41.2°	59.9°	—	225.1°

Weinsaures Beryllium.

Löst man die auf ein Molekül berechnete Menge Berylliumoxydhydrat in siedender Weinsäurelösung auf, so erhält man ein schon von Atterberg[2]) beschriebenes krystallisirendes Berylliumtartrat der Zusammensetzung $BeC_4H_4O_6 + 3H_2O$.

---

[1]) Landolt, »Das optische Drehungsvermögen«, 2. Aufl., S. 196.

[2]) Bull. soc. chim. 21, 162.

Sättigt man jedoch eine wässrige Weinsäurelösung mit frisch gefälltem Berylliumoxydhydrat in der Siedehitze vollständig ab, so erstarrt die eingedampfte Lauge zu einer nicht krystallisirenden, glasigen Masse, deren Analyse zu der Formel führt:

$$Be_3C_4H_2O_7 + 7H_2O.$$

Ber. Be 8.57, C 15.27.
Gef. » 8.54, 8.53, 8.49, » 15.29.

Auch diese Verbindung hat eine sehr hohe specifische Drehung, wie die folgende Tabelle zeigt.

$l = 200$ mm. $t = 20°$.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
3.2605	+ 5° 54'	+ 90.46°	+ 171°
1.63025	2° 59'	91.49°	171.9°
1.81512	1° 34'	93.53°	176.8°
0.4076	0° 47'	93.53°	176.8°

Die specifische Drehung nimmt hier mit wachsender Verdünnung bedeutend zu, und es ist wahrscheinlich, dass sich die molekulare Drehung bei noch grösseren Verdünnungen, die jedoch mit den zur Verfügung stehenden Apparaten nicht gemessen werden konnten, der Molekulardrehung der Diberylliumtartrate noch mehr nähert. Diese Verbindung ist wahrscheinlich als das Berylliumsalz der Diberylliumweinsäure anzusprechen; eine derartige Verbindung einer sehr schwachen Basis und einer sehr schwachen Säure muss in wässriger Lösung starke Hydrolyse erleiden und kann demgemäss natürlich auch nicht die molekulare Drehung des Anions rein zu Tage treten lassen.

Berylliumtraubensaure Salze.

Um festzustellen, ob Berylliumhydroxyd ebenso auf *l*-Weinsäure wie auf *d*-Weinsäure einwirkt, wurde saures traubensaures Ammonium mit Berylliumoxydhydrat behandelt und die Lösungen der entstehenden Verbindungen auf ihr optisches Verhalten hin untersucht.

Das Ammoniumdiberylliumracemat krystallisirte ganz ebenso wie das entsprechende *d*-weinsaure Salz und hatte die gleiche Zusammensetzung.

$$(NH_4)Be_2C_4H_3O_7 + 4^1/_2 H_2O.$$

Ber. NH_4 6.48, Be 6.43.
Gef. » 6.50, » 6.73, 6.81.

Auch das Ammoniummonoberylliumracemat hatte die gleiche Zusammensetzung wie das analoge *d*-weinsaure Salz.

$$(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{13} + 2H_2O.$$

Ber. NH_4 8.96, Be 4.48.
Gef. » 9.05, » 4.47, 4.39.

Die Lösungen beider Verbindungen erwiesen sich, wie zu erwarten war, als optisch vollständig inactiv; mithin wird die Drehungsvergrösserung *l*-weinsaurer Salze durch Einführung von Beryllium in das Molekül vollständig der bei den *d*-weinsauren Salzen gemessenen entsprechen.

II. Berylliumäpfelsaure Salze.

Durch Absättigung der siedenden wässrigen Lösungen von sauren Alkalisalzen der *l*-Aepfelsäure mit frisch gefälltem Berylliumoxydhydrat wurden schön krystallisirende Salze einer Diberylliumäpfelsäure erhalten, die, wesentlich schwerer löslich als die entsprechenden Tartrate, schon aus ziemlich verdünnten Lösungen in kleinen prismatischen Krystallen sich ausschieden.

Diberylliummalate.

Kaliumsalz, $K_2Be_4C_8H_6O_{12} + 5H_2O$.

Ber. K 15.66, Be 7.23, C 19.28.
Gef. » 15.61, 15.53, 15.78, » 7.49, 7,47, 7.28, » 19.28.

Natriumsalz, $Na_2Be_4C_8H_6O_{12} + 7H_2O$.

Ber. Na 9.16, Be 7.17, C 19.11.
Gef. » 9.10, 9.53, » 7.12, 7.23, 7.13, » 19.25.

Ammoniumsalz, $(NH_4)_2Be_4C_8H_6O_{12} + 4H_2O$.

Ber. NH_4 8.22, Be 8.22,
Gef. » 7.97, 8.32, » 8.17, 8.13, 8.12.

Versetzt man die verdünnten wässrigen Lösungen dieser drei Alkalisalze mit verdünnter Baryumchloridlösung, so scheidet sich sofort ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, fast unlösliches Baryumsalz aus, ein Beweis dafür, dass die beschriebenen Verbindungen Salze einer complexen Diberylliumäpfelsäure sind.

Die mehrfach dargestellte Verbindung zeigte einen verschiedenen Krystallwassergehalt von 6 bezw. 12 Mol. Wasser. Die Analyse der lufttrocknen Präparate führten zu den folgenden Ergebnissen.

Baryumsalz, $BaBe_4C_8H_6O_{12} + 6H_2O$.

Ber. Ba 23.83, Be 6.25, C 16.28.
Gef. » 23.90, 24.18, » 6.32, 6.42, » 16.29.

Baryumsalz, $BaBe_4C_8H_8O_{12} + 12H_2O$.

Ber. Ba 20.05, Be 5.29,
Gef. » 20.32, 20,15, » 5.14, 5.21.

Auch durch Umsetzung der gelösten Alkalidiberylliummalate mit Quecksilber-, Blei- und Silber-Salzen erhält man die entsprechenden Verbindungen, amorphe Niederschläge, die weniger gut charakterisirt sind und deshalb analytisch nicht untersucht wurden.

Die Bestimmung der specifischen Drehung der drei Alkalisalze ergab die folgenden Resultate:

I. $^1/_2$ ($K_2Be_4C_8H_6O_{12}$).

$t = 16^0$ $l = 200$ mm.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.050	-4^0	-97.54^0	-199^0
1.025	-2^0	»	»
0.5125	-1^0	»	»
0.25625	$-30'$	»	»

Zweite Beobachtungsreihe.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1.480	$-2^0\,25'$	-97.5^0	-198.85^0
1.740	$-1^0\,12'$	-97.4^0	-198.8^0
0.870	$-0^0\,36'$	-97.4^0	-198.8^0

II. $^1/_2$ ($Na_2Be_4C_8H_6O_{12}$).

$t = 16^0$ $l = 200$ mm.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.778	$-5^0\,58'$	-107.55^0	-202.2^0
1.3865	$-2^0\,59'$	-107.55^0	-202.2^0
0.6932	$-1^0\,30'$	-107.58^0	-202.3^0
0.3466	$-0^0\,45'$	-107.58^0	-202.3^0
0.1733	$-0^0\,29.5'$	-107.58^0	-202.3^0

Zweite Beobachtungsreihe.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.5903	$-5^0\,34'$	-107.54^0	-202.1^0
1.2952	$-2^0\,47'$	-107.54^0	-202.1^0
0.6475	$-1^0\,24'$	-107.56^0	-202.2^0
0.3237	$-0^0\,42'$	-107.57^0	-202.2^0

III. $^1/_2[(NH_4)_2Be_4C_8H_6O_{12}]$.

$t = 13^0$ $l = 200$ mm.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1.5788	$-3^0\,28'$	-110.1^0	-201.5^0
0.7869	$-1^0\,44'$	-110.1^0	-201.5^0
0.3934	$-0^0\,52'$	-110.1^0	-201.5^0

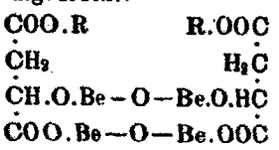
Zweite Beobachtungreihe.

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.2838	— 5°	— 109.5°	— 200.3°
1.1419	— 2° 30′	— 109.5°	— 200.3°
0.5709	— 1° 15′	— 109.5°	— 200.3°
0.2855	— 0° 37.5′	— 109.5°	— 200.3°

Auch hier ist, wie bei den entsprechenden Tartraten, die molekulare Drehung innerhalb sehr geringer Schwankungen gleich:

	Kaliumsalz	Natriumsalz	Ammoniumsalz
$[M]_D$	198.9°	202.2°	200.9°

Die Salze sind demgemäss Verbindungen eines complexen, sehr beständigen Anions, $Be_4C_8H_6O_{12}^{=}$, und ihre Constitution wird durch das folgende Schema ausgedrückt:



Diese Formel findet ganz ebenso, wie bei den entsprechenden Tartraten, ihre weitere Bestätigung durch die für die äquivalente Leitfähigkeit gemessenen Werthe. In der folgenden Tabelle sind unter I. die für das Kaliumsalz $^1/_2$ ($K_2Be_4C_8H_6O_{12}$), unter II. für das Natriumsalz $^1/_2$ ($Na_2Be_4C_8H_6O_{12}$) beobachteten Messungen verzeichnet.

v	I	II	
32	45.5	36.1	36.3
64	48.2	38.1	38.4
128	50.4	41.2	41.3
256	53.0	43.1	43.3
512	59.2	48.3	48.8
1024	63.8	55.1	55.8
Δ_{25}	18.3	19.3	

Monoberylliummalate.

Diese Verbindungen wurden ebenso wie entsprechenden Tartrate dargestellt und als glasige, nicht krystallisirende Massen erhalten. Nur das Ammoniumsalz war ganz analysenrein; das Kalium- und Natrium-Salz enthielten stets noch Beimengungen von Bimalat.

Ammoniummonoberylliummalat $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{11} + H_2O$.

Ber. NH_4 10.29, Be 5.14.

Gef. » 10.36, 10.23, » 5.09, 5.14.

Die Bestimmung der specifischen Drehung dieses Salzes ergab die folgenden Werthe:

$^1/_2$ $[(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{11}]$ t = 20° l = 200 mm

c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2.1174	— 2° 42′	— 63.75°	— 106.8°
1.0587	— 1° 21′	»	— 106.8°
0.52935	— 41′	»	— 106.3°
0.2642	— 20.5′	»	— 106.8°

Den starken Einfluss des in das Aepfelsäureanion eintretenden Berylliums auf die optische Activität der Verbindungen veranschaulicht die folgende Zusammenstellung.

Molekulare Drehung der:

	Bimalate	Neutrale Malate	Monoberyllium-	Diberyllium-Malate
Ammonium	— 9.89°	—13.27°	—106.8°	—200.9°
Kalium	— 9.68°	—14.26°	—	—198.9°
Natrium	—10.02°	—14.31°	—	—202.2°

III. Drehungsänderung wässriger Lösungen optisch activer Körper bei Zusatz von Berylliumsalzlösungen.

Nachdem durch die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Versuche und Messungen die Existenz und die Beständigkeit complexer beryllium weinsaurer bezw. berylliumäpfelsaurer Salze erwiesen war, mussten die folgenden beiden Fragen experimentell geprüft werden:

1. Wirken die wässrigen Lösungen von Berylliumsalzen drehungsvergrössernd auf Weinsäure- und Apfelsäure-Lösungen und sind die Maxima der erhaltenen specifischen Drehungen identisch mit den beobachteten Drehungen der beschriebenen, in festem Zustande isolirten Salze?

2. Auf welche optisch activen Körper wirken Berylliumsalzlösungen drehungssteigernd?

Es wurde zu diesem Zwecke, dem Beispiele P. Walden's[1]) folgend, von titrirten Lösungen der optisch-activen Körper je 1 ccm unter Zusatz gemessener Mengen von Aetzkali- und Berylliumsulfat-Lösungen von bekanntem Gehalt auf 20 ccm verdünnt und diese Lösungen alsdann im Halbschattenapparat bei Natriumlicht polarisirt.

In den folgenden Tabellen ist unter I. das angewendete Volumen des gelösten optisch activen Körpers in ccm, unter II. das Volumen der Aetzkalilösung, unter III. das der Berylliumsulfatlösung ver-

[1]) Diese Berichte 30, 2889.

zeichnet. α_D giebt den direct abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$ die hieraus berechnete specifische Drehung an, c bezeichnet den Gehalt an optisch activer Substanz in 100 ccm der verdünnten Lösung.

Tabelle I: Weinsäure.

I. 100 ccm = 15.0260 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 6.17 g NaOH.
III. 100 ccm = 8.827 g $BeSO_4 + 4H_2O$. c = 0.7513 g $C_4H_6O_6$. t = 20°.
l = 200 mm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1			13'	14.4°
1	2		57'	63.2°
1	1	2	59'	65.5°
1	1	4	59'	65.5°
1	1	8	59'	65.5°
1	1.5	1	1° 3'	69.9°
1	1.5	2	1° 9'	76.5°
1	1.5	4	1° 13'	81.2°
1	1.5	8	1° 13'	81.2°
1	2	3	1° 42'	116.5°
1	2	4	1° 43'	116.5°
1	2.7	7.5	2°	136.2°

I. 100 ccm = 15.0260 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 8.2388 g NaOH.
III. 100 ccm = 17.9129 g $BeSO_4 + 4H_2O$.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1	1	2	1° 7'	74.3°
1	1.5	2	1° 38'	108.7°
1	2	2	2° 0'	136.2°
1	2.5	2.5	2° 9'	143.1°
1	3	4	2° 3'	136.4°

I. 100 ccm = 5.0260 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 9.4334 g KOH.
III. 100 ccm = 17.912 g $BeSO_4 + 4H_2O$.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1	1	2	47'	51.9°
1	2	2	1° 46'	117.6°
1	2.5	2	1° 54'	126.5°
1	3	2	2° 8'	140.6°
1	3	2	2° 6'	139.8°

Die Maxima in diesen drei Beobachtungsreihen liegen bei $[\alpha]_D = 143.1°$, bezw. 140.6° und entsprechen einem Molekularverhältniss der angewendeten Substanzen, das in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:

$$C_4H_6O_6 + 2BeSO_4 + 5NaOH = NaBe_2C_4H_3O_7 + Na_2SO_4 + 4H_2O.$$

Es bildet sich, wie zu erwarten war, in der Lösung das complexe Diberylliumweinsäureanion, dessen Alkalisalze oben beschrieben und gemessen sind. Rechnet man die dort an den Lösungen der reinen Salze beobachteten Winkel statt auf die angewendeten Salze auf die in ihnen enthaltene Weinsäure um, so erhält man $[\alpha]_D = 138°$, einen Werth, der mit dem hier beobachteten Maximum innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt.

Tabelle II: Aepfelsäure.

I. 100 ccm = 12.47 g $C_4H_6O_5$. II. 100 ccm = 9.40 g KOH.
III. 100 ccm = 4.4258 g $BeSO_4 + 4H_2O$. c = 0.6235 g $C_4H_6O_5$. t = 20°.
l = 200 mm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1		2	— 3′	— 4°
1	1	1	— 15′	— 19.9°
1	1	2	— 24′	— 32.1°
1	1	4	— 29′	— 38.6°
1	1	8	— 29′	— 38.6°
1	1.1	4	— 34′	— 45.7°
1	1.3	4	— 45′	— 60°
1	1.4	4	— 51′	— 68.2°
1	1.5	4	— 1°	— 80.2°
1	1.5	8	— 1°	— 80.2°

I. 100 ccm = 13.22 g $C_4H_6O_5$. II. 100 ccm = 9.433 g KOH.
III. 100 ccm = 17.912 g $BeSO_4 + 4H_2O$. c = 0.6610 g $C_4H_6O_5$.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1	1	2	— 0° 31′	— 39°
1	1.5	2	— 0° 55′	— 69.4°
1	2	2	— 1° 11′	— 89.5°
1	2.5	2	— 1° 31′	— 113.6°
1	3	3	— 1° 53′	— 142.4°
1	3	8	— 1° 50′	— 138.7°

I. 100 ccm = 13.22 g $C_4H_6O_5$. II. 100 ccm = 6.860 g NaOH.
III. 100 ccm = 8.623 g $BeSO_4 + 4H_2O$.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1	1	4	— 0° 33′	— 41.6°
1	1.5	4	— 0° 45′	— 56.7°
1	2	4	— 1° 7′	— 89.6°
1	2.5	4	— 1° 25′	— 107.3°
1	3	6	— 1° 43′	— 130°
1	3.5	6	— 1° 55′	— 145.1°
1	4	8	— 1° 50′	— 137.3°

Die Maxima dieser Beobachtungsreihen liegen bei $[\alpha]_D = -142.4^0$, bezw. -145.1^0, und das Molekularverhältniss der angewendeten Substanzen findet in der Gleichung:

$$C_4H_6O_5 + 2BeSO_4 + 5NaOH = NaB_2C_4H_3O_6 + 2Na_2SO_4 + 4H_2O$$

seinen Ausdruck. Es entspricht also auch hier das Maximum einem complexen Diberylliumäpfelsäureanion.

Die mit den krystallisirten Salzen gemessenen Winkel geben auf Aepfelsäure berechnet

$$[\alpha]_D = -134.7^0.$$

einen Werth, der mit dem oben beobachten Maximum genügend übereinstimmt.

Nachdem diese Versuche die drehungssteigernde Wirkung von Berylliumsalzen auf Weinsäure und Aepfelsäure erwiesen hatten, war festzustellen, inwieweit diese Reaction von der Constitution des optisch activen Körpers abhängig ist. Es wurden zu diesem Zwecke folgende Versuchsreihen angestellt:

Tabelle III: Weinsäuremonomethylester.

I. 100 ccm = 20.35 g $COOH.(CH.OH)_2.COOC_2H_5$. II. 100 ccm = 10.245 g KOH. III. 100 ccm = 10.001 g $BeSO_4 + 4H_2O$. c = 1.0175 g $C_6H_{10}O_6$. t = 15°. l = 200 mm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1			+ 22′	+ 18°
1		2	+ 40′	+ 32.7°
1	5		+ 25′	+ 20.5°
1	5	1	+ 45′	+ 36.8°
1	5	2	+ 1° 26′	+ 70.4°
1	10	2	+ 1° 24′	+ 68.8°
1	5	2	+ 1° 50′	+ 90.9°
1	5	3	+ 1° 54′	+ 93.3°
1	10	3	+ 1° 45′	+ 86°

Das Maximum $[\alpha]_D = 93.3^0$ entspricht dem Molekularverhältniss: 1 Mol. $COOC_2H_5.(CHOH)_2.COOH$ 2 Mol. $BeSO_4$ 4 Mol. KOH.

Tabelle IV. Chinasäure.

I. 100 ccm = 22.00 g $C_7H_{12}O_6$. II. 100 ccm = 10.245 g KOH.
III. 100 ccm = 10.001 g $BeSO_4 + 4H_2O$ c = 1.100 g $C_7H_{12}O_6$
t = 17° l = 200 ccm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
1			− 54′	− 40.9°
1	2		− 54′	− 40.9°
1	1	2.5	− 54′	− 40.9°
1	1	5	− 54′	− 40.9°
1	2	5	− 54′	− 40.9°

Tabelle V. *d*-Chlorbernsteinsäure[1]).

I. 100 ccm = 26.392 g $C_4H_5ClO_4$. II. 100 ccm = 10.245 g KOH.
III. 100 ccm = 10.001 g $BeSO_4$ c = 1.3246 g $C_4H_5ClO_4$ t = 12° l = 200 ccm.

I ccm	II ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
10			38′	+ 20.8°
10		5	38′	+ 20.8°
10	1	5	38′	+ 20.8°
10	1.5	5	38′	+ 20.8°

Bei diesen beiden Versuchsreihen war also eine drehungssteigernde Wirkung des Berylliumsalzes nicht zu beobachten; ebenso ergaben Versuche, Berylliumsulfat auf Traubenzucker[2]) einwirken zu lassen, ein negatives Resultat: Berylliumsulfat allein brachte keine Veränderung hervor und bei Zusatz von Alkali fiel sofort Beryllerdehydrat aus.

Nach diesen Beobachtungen bildet das Beryllium also nur mit mehrbasischen Oxysäuren und ihren Salzen und Estern complexe Verbindungen, deren Entstehung bei optisch activen Körpern mit einem starken Anwachsen des specifischen Drehungsvermögens verbunden ist.

Die entstandenen complexen Anionen sind zum Unterschiede von den meisten anderen, verwandten Verbindungen, z. B. den Boryl- und Arsenyl-Tartraten sehr beständig und erleiden in wässriger Lösung nur sehr geringe Hydrolyse; es liegt dies wahrscheinlich an dem Ersatz der Hydroxylwasserstoffatome durch das complex gebundene Metall[3]).

Einige weitere Versuchsreihen wurden angestellt, um nachzuweisen, ob die dem Beryllium im periodischen System nahestehenden Elemente die Eigenthümlichkeit desselben, mit Tartraten und Malaten unter Drehungsänderung complexe Verbindungen zu bilden, theilten. Sie verliefen durchgängig negativ; Magnesium, Zink und Cadmium bildeten mit den angegebenen Säuren und Alkalisalzen theils nur einfache Salze, theils unbeständige Doppelsalze. Irgend welche Anomalien in der optischen Drehung bei Zusatz der Salzlösungen dieser

[1]) Dargestellt nach Walden (diese Berichte 26, 215), Schmp. 172° uncorr.

[2]) Vergl. Einwirkung von Borax und molybdänsauren Salzen auf verschiedene Zuckerarten (Landolt, »Das optische Drehungsvermögen« II. Auflage, S. 227 u. ff.)

[3]) Es wurden noch Versuchsreihen über die Einwirkung von Berylliumhydroxyd und Berylliumsalzen auf schwache Oxydicarbonsäuren, wie Zuckersäure, Isozuckersäure etc., angestellt und dabei auch geringe Drehungssteigerungen beobachtet; doch sind die bisher erhaltenen Resultate noch nicht eindeutig (vergl. H. Itzig, Inaug.-Diss. 47—59).

Metalle zu Lösungen von Weinsäure und Aepfelsäure waren nicht zu beobachten.

F. Bullnheimer und C. Seitz [1]) haben aus ausserordentlich concentrirter, stark alkalischer Lösung neuerdings einige Kupferalkalitartrate der Zusammensetzung $R_6 Cu C_8 H_4 O_{12}$ erhalten, die unzweifelhaft complex gebundenes Kupfer enthalten, und ebenso wie eine zweite Reihe der Zusammensetzung $R_2 Cu C_4 H_2 O_6$, den oben beschriebenen Berylliumsalzen sehr nahe zu stehen scheinen. Optische Untersuchungen mit diesen stark gefärbten, in Wasser zersetzlichen Verbindungen sind naturgemäss nicht möglich.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

Berlin N. 23. November 1899.

---

507. K. Auwers: Ueber Oxydationsproducte von Phenolen und Phenolbromiden und die Constitution des isomeren Pseudocumenolbromids.

(Eingegangen am 28. November.)

An anderer Stelle [2]) habe ich gemeinsam mit F. Rapp über die alkaliunlöslichen Oxydationsproducte einer Anzahl von Phenolen berichtet. Diese Verbindungen entstehen durch Umwandlung gleichfalls in Alkalien unlöslicher Nitroderivate und unterscheiden sich von den zu Grunde liegenden Phenolen durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom.

Analoge Oxykörper kann man, wie Zincke [3]) gezeigt hat, aus den von mir entdeckten alkaliunlöslichen Phenolbromiden darstellen, wenn man diese Substanzen mit Salpetersäure erhitzt. Die Isolirung von nitrohaltigen Zwischenproducten scheint in diesem Falle noch nicht gelungen zu sein.

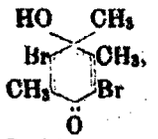
Beide Reihen von Oxydationsproducten lassen sich leicht in Monoacetylverbindungen überführen, weswegen Zincke in ihnen eine Hydroxylgruppe annimmt. Besonders interessant ist das Verhalten der aus Phenolbromiden entstehenden Oxykörper gegen Alkali. Wie Zincke fand, wird ihnen von diesem Reagens ein Molekül Bromwasserstoff entzogen, und es bilden sich Substanzen, die nach Zincke als Derivate des Aethylenoxyds aufzufassen sind. Behandelt man diese Oxyde mit Acetylbromid, so addiren sie ein Molekül davon und liefern Acetate, die isomer mit den durch directe Acetylirung der Oxyverbindungen erhaltenen sind.

---

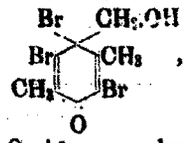
[1]) Diese Berichte 32, 2347.

[2]) Ann. d. Chem. 302, 153. [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 164.

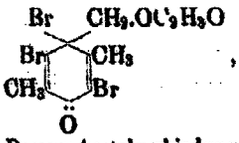
Wählt man als Beispiele die Oxydationsproducte des Dibrom- und Tribrom-Derivats des Pseudocumenols, so kommen den erwähnten Verbindungen nach Zincke's ursprünglicher Ansicht folgende Formeln zu:



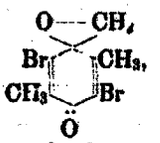
Oxykörper aus Dibrompseudocumenol



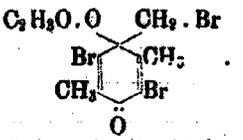
Oxykörper aus dem Tribromderivat des Pseudocumenols



Dessen Acetylverbindung



Oxyd



Isomere Acetylverbindung

In Weiterführung meiner früheren Untersuchungen habe ich zunächst einige Phenolbromide in die zugehörigen Oxykörper übergeführt; ausser dem eben erwähnten Tribromid des Pseudocumenols, das Tribromid des Mesitols und das Pentabromid des as. *o*-Xylenols. Die Untersuchung dieser Verbindungen bestätigte im Allgemeinen die Beobachtungen, die Zincke an den analogen Derivaten gewisser Kresole und des *m*-Xylenolpentabromids gemacht hat.

Näher beschäftigt habe ich mich mit den beiden oben genannten Derivaten des Pseudocumenols.

Reduction der Oxykörper und ihrer Acetylverbindungen.

Schon früher (a. a. O.) hatte ich die Leichtigkeit hervorgehoben, mit welcher der Oxykörper aus Dibrompseudocumenol reducirt wird. Das Gleiche gilt für die Oxykörper aus anderen Phenolen und ebenso für die Oxydationsproducte der Phenolbromide. Nicht nur die gewöhnlichen Reductionsmittel, wie z. B. Zinkstaub und Essigsäure, entziehen den Oxykörpern ein Sauerstoffatom, sondern auch Mittel wie Bromwasserstoff wirken in dieser Weise. Die Oxydationsproducte der Phenole werden auch durch Phosphorpentabromid reducirt; ob die gleiche Reaction auch bei den Oxykörpern aus Phenolbromiden stattfindet, ist noch nicht untersucht worden.

Weitere Versuche haben ergeben, dass nicht nur die freien Oxykörper, sondern auch ihre directen Acetylirungsproducte von den genannten Mitteln mit Leichtigkeit reducirt werden; ja, dass die Reduction bei ihnen noch leichter eintritt, als bei den Stammsubstanzen. Beispielsweise wurde der Oxykörper aus Tribrom-as.*m*-xylenol in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur

— bei etwa 60° — von Bromwasserstoffgas nicht verändert und erst bei etwa 100° reducirt, während seine Monoacetylverbindung schon in der Kälte glatt in Tribromxylenol verwandelt wurde.

Salzsäuregas war in allen bisher untersuchten Fällen ohne Wirkung, wenn nicht gleichzeitig Chlorzink zugesetzt wurde. Dieses Gemisch wirkte jedoch nicht reducirend, sondern führte in der Regel die Oxykörper in chlorhaltige Substanzen über.

Reducirt man die aus Phenolen entstandenen Oxykörper oder deren Acetylverbindungen, so erhält man ausnahmslos die ursprünglichen Phenole zurück, z. B. aus dem freien oder acetylirten Oxydationsproduct des Dibrompseudocumenols eben dieses Phenol. Dieselben Reactionsproducte entstehen aus den Oxykörpern der Phenolbromide, wenn man Zinkstaub und Säure oder ähnliche Reductionsmittel benutzt, während bei Anwendung von Bromwasserstoff die Phenolbromide regenerirt werden. So liefern beispielsweise der Oxykörper aus dem Pseudocumenoltribromid und seine Monoacetylverbindung bei der Digestion mit Zinkstaub und Eisessig glatt Dibrompseudocumenol, während beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine essigsaure Lösung der Acetylverbindung das genannte Tribromid zurückgebildet wird. Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf den freien Oxykörper verläuft anscheinend complicirter und ist noch nicht genügend studirt worden.

Ganz anders verhalten sich die isomeren Acetylverbindungen, die durch Addition von Acetylbromid an die Zincke'schen Oxyde entstehen. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure werden sie nicht reducirt, sondern sie tauschen ein Bromatom gegen den Rest der Essigsäure, $O.C_2H_3O$, aus. Die gleichen Verbindungen erhält man, wenn man jene Acetate mit Eisessig und Natriumacetat kurze Zeit erhitzt, eine Reaction, die an die Umsetzung der Phenolbromide mit Natriumacetat erinnert. Die nähere Untersuchung der so entstehenden Diacetylverbindungen ist noch nicht abgeschlossen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen lassen sich einige Schlüsse hinsichtlich der Constitution der Oxykörper ziehen.

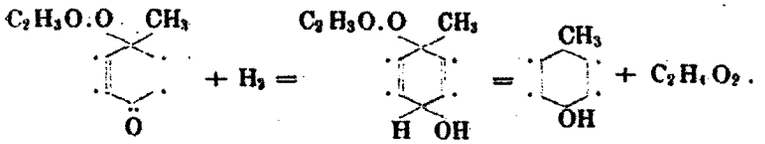
Das gleichartige Verhalten der Oxykörper und ihrer primären Acetylderivate bei der Reduction beweist, dass diese Verbindungen analoge Constitution besitzen, dass also die Oxydationsproducte entsprechend der Zincke'schen Annahme eine Hydroxylgruppe enthalten. Die Acetylirbarkeit an und für sich konnte hierfür nicht als ausreichender Beweis angesehen werden, da sich ja auch die als hydroxylfrei betrachteten Phenolbromide mit Leichtigkeit in Acylverbindungen überführen lassen, deren Constitution jedoch von der der Stammsubstanzen abweicht, wenigstens wenn man diese als Ketone oder Oxyde ansieht.

Fasst man nun jene Oxydationsproducte als Hydroxylverbindungen auf, dann ergiebt sich für diejenigen unter ihnen, die durch Oxydation echter Phenole entstanden sind, das Zincke'sche Schema als der zur Zeit den beobachteten Thatsachen am meisten entsprechende Ausdruck. Denn Formeln mit centralem Sauerstoffatom, wie etwa

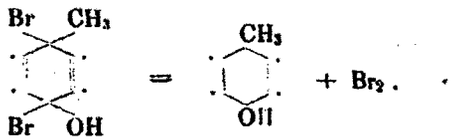


welche dem eigenthümlichen Verhalten der Oxykörper gegen Bromwasserstoff und Phosphorpentabromid vielleicht besser Rechnung tragen würden, lassen sich mit dem Verlauf, den die Reduction bei den Acetylverbindungen nimmt, nicht vereinbaren. Ein Acetat von dem eben angeführten Schema sollte bei vorsichtiger Reduction die Acetylverbindung des zu Grunde liegenden Phenols liefern; es konnte aber niemals, auch wenn bei niedriger Temperatur mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reducirt wurde, das Auftreten von Acetylverbindungen beobachtet werden, sondern es wurden ausschliesslich freie Phenole erhalten.

Unter Zugrundelegung der Zincke'schen Formel hat man sich den Process, der bei Anwendung der gewöhnlichen Reductionsmittel erfolgt, in der Weise zu denken, dass die Ketongruppe reducirt und dann Wasser oder Essigsäure abgespalten wird, z. B.

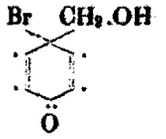


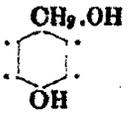
Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff oder Phosphorpentabromid auf die Oxyverbindungen wird vielleicht das Hydroxyl durch Brom ersetzt und an die Ketongruppe Bromwasserstoff angelagert werden, der im ersten Falle im Ueberschuss vorhanden, im zweiten während der Reaction gebildet wird. Zum Schluss würde sich ein Molekül Brom aus dem Zwischenproduct abspalten:

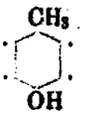


Etwas Gezwungenes haftet dieser Erklärung freilich an, die daher nur mit Vorbehalt gegeben werden kann.

Im Gegensatz zu der Formulirung der eben besprochenen Verbindungen stehen die Formeln, welche Zincke den Oxydationsproducten der Phenolbromide und ihren Derivaten anfänglich gegeben hat, in Widerspruch mit den Thatsachen. Zincke selbst hat hervorgehoben, dass ein Oxykörper von der Formel I bei der Reduction den Alkohol II liefern müsse, nicht aber das Phenol III:

I. 

II. 

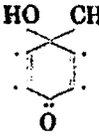
III. 

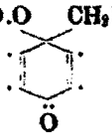
In der That habe ich niemals bei zahlreichen Reductionsversuchen eine directe Reduction der Carbinolgruppe beobachtet.

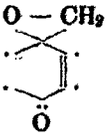
Auch das Verhalten der beiden Reihen von Acetylverbindungen sollte nach den Zincke'schen Formeln umgekehrt sein, als es in Wirklichkeit ist.

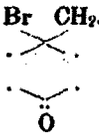
Diese Widersprüche verschwinden, wenn man den Oxykörpern aus Phenolbromiden die neuerdings von Zincke[1]) bevorzugte Formel ertheilt, die sich aus seinem neuen Schema für die Constitution der Phenolbromide[2]) ergiebt.

Die Oxykörper und ihre Umwandlungsproducte erhalten dann folgende Formeln:


Oxykörper


Acetylverbindung


Oxyd


Isomere Acetylverbindung

Es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass nach diesen Formeln die Oxykörper und ihre primären Acetylverbindungen als Endproducte der Reduction die zu Grunde liegenden Phenole liefern müssen, während aus den isomeren Acetylverbindungen sauerstoffhaltige Substitutionsproducte entstehen sollen. Dem entsprechen die Thatsachen; auch ist durch diese Formulirung der Analogie Rechnung getragen, die zwischen den Oxydationsproducten der Phenole und der Phenolbromide besteht.

Die ältere Zincke'sche Formulirung dieser Verbindungen kann somit endgültig aufgegeben werden; in Betracht kann nur die neuere kommen, deren Richtigkeit jedoch noch zu prüfen ist.

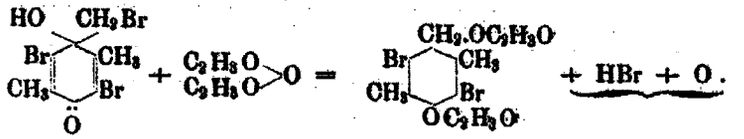
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 59, 242. [2]) Diese Berichte 32, 2987 f.

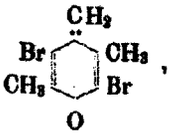
Verhalten der Oxykörper gegen Essigsäureanhydrid.

Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxykörper, die bei den einzelnen Gruppen dieser Verbindungen in verschiedener Weise verläuft.

Kocht man die Oxydationsproducte der Phenolbromide längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so findet Acetylirung unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff und einem Atom Sauerstoff, oder eines Moleküls unterbromiger Säure, statt. Hierbei entstehen die Diacetylverbindungen der bekannten Phenolalkohole, die man durch Einwirkung von Wasser auf die betreffenden Phenolbromide gewinnt. So liefert beispielsweise der Oxykörper aus dem Tribromderivat des Pseudocumenols das bei 105—106° schmelzende Diacetat des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols:



Der Vorgang stellt darnach gleichfalls eine Art von Reductionsprocess dar. Der Verlauf der Reaction ist noch nicht aufgeklärt. Man könnte denken, dass zunächst ein Molekül unterbromige Säure abgespalten wird und sich an das entstandene Methylenchinon,



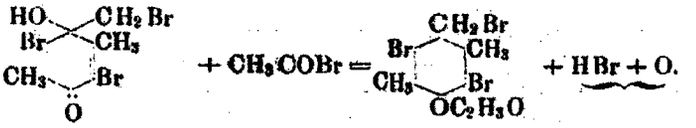
Essigsäureanhydrid anlagert, doch konnte in den Reactionsgemischen bis jetzt nur Bromwasserstoff nachgewiesen werden.

Zusatz von Natrium- oder Silber-Acetat ändert nichts an dem Verlauf der Reaction, falls dadurch nicht etwa seitenständige Halogenatome in Mitleidenschaft gezogen werden. So entsteht aus dem Oxydationsproducte des as.*o*-Xylenolpentabromids (I.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein das Diacetat (II.), während sich bei Zusatz von Natriumacetat die Triacetylverbindung (III.) bildet.



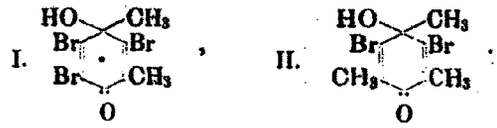
Ob diese Reaction allgemeine Gültigkeit besitzt, lässt sich noch nicht sagen, da bisher nur die beiden genannten Phenolbromide daraufhin untersucht worden sind.

Auch mit Acetylbromid reagiren die Oxyphenolbromide unter Umständen in ähnlicher Weise. Erhitzt man z. B. den Oxykörper aus Pseudocumenoltribromid einige Stunden mit Acetylbromid im Rohr auf 100°, so erhält man das bekannte Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid vom Schmp. 161°:



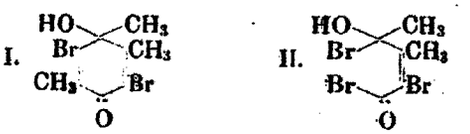
Bei dem analogen Mesitolderivat vollzieht sich die gleiche Umsetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefäss.

Anders verhalten sich die Oxydationsproducte der echten Phenole gegen kochendes Essigsäureanhydrid. Bei manchen dieser Verbindungen geht die Reaction nur bis zur Bildung der einfachen Monoacetylderivate. Zu dieser Gruppe gehören die Oxykörper aus dem Tribrom-as.*m*-xylenol (I.) und dem Dibrommesitol (II.)



Unter keinen Bedingungen gelang es bisher, diese Substanzen in Diacetylverbindungen überzuführen, selbst wenn unter Zusatz von Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid im Rohr bis auf 170° erhitzt wurde.

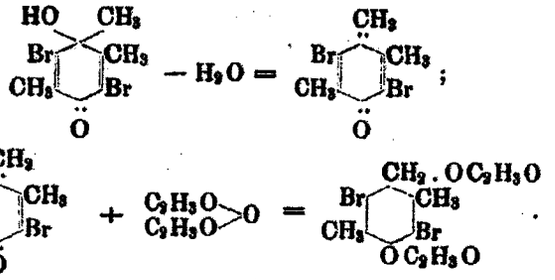
Die andere Gruppe der genannten Oxykörper liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein gleichfalls nur Monoacetylverbindungen, welche directe Substitutionsproducte sind; kocht man aber mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entstehen Diacetate, welche einen ganz anderen chemischen Charakter besitzen. Zu dieser Klasse von Oxykörpern gehören die Oxydationsproducte des Dibrompseudocumenols[1]) (I) und des Tribrom-as.*o*-xylenols (II):



Im Hinblick auf das Verhalten der aus Phenolbromiden gewonnenen Oxykörper hätte man erwarten sollen, dass bei dieser Re-

[1]) Vergl. Ann. d. Chem. 302, 159.

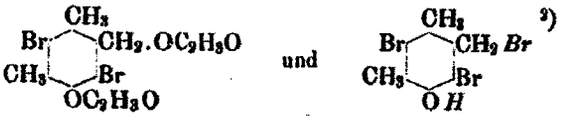
action die Diacetate der gleichen Para-Phenolalkohole gebildet würden, etwa nach dem Schema:



Auffallenderweise sind jedoch, wie bereits kurz mitgetheilt wurde[1]), die entstehenden Acetate nicht identisch, sondern isomer mit den bekannten Verbindungen und liefern bei der Behandlung mit Bromwasserstoff eine neue Reihe von Phenolbromiden.

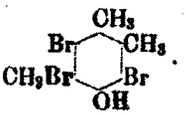
Constitution des isomeren Pseudocumenoltribromids.

Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen, besonders des neuen Pseudocumenoltribromids vom Schmp. 128°, hat mit Sicherheit ergeben, dass diese Substanzen der Meta-Reihe angehören; dem neuen Diacetat und Tribromid des Pseudocumenols kommen somit die Formeln



zu.

Für dieses Tribromid kamen seinerzeit, nachdem durch seine Reduction zu Dibrompseudocumenol und sein sonstiges Verhalten nachgewiesen war, dass es ein Derivat des Pseudocumenols mit einem Bromatom in einer Seitenkette sei, abgesehen von tautomeren Nebenformen, zwei Formeln in Betracht: die oben gegebene und die Formel eines Orthoderivats:



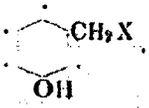
Die geringe Reactionsfähigkeit des dritten Bromatoms gegen Alkohole, Wasser, Natriumacetat u. s. w. sprach für das Vorliegen eines Metaderivates; die ausserordentliche Empfindlichkeit der Verbin-

[1]) Diese Berichte 32, 17.

[2]) Wegen der Bedeutung der in einzelnen Formeln angewandten Cursivschrift und des fetten Druckes vergl. diese Berichte 32, S. 2986.

dung gegen Alkalien, die man damals noch bei keinem Phenol mit einem Halogenatom in einer metaständigen Seitenkette beobachtet hatte, liess jedoch diesen Schluss zweifelhaft erscheinen und eher an eine Orthoverbindung denken.

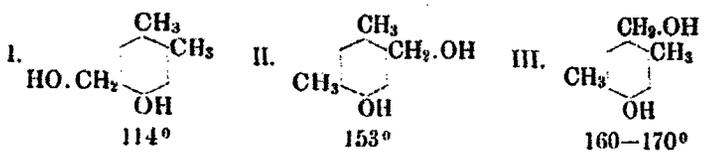
Nachdem inzwischen die Phenole von dem Typus



näher studirt worden sind und festgestellt ist, dass deren Verhalten gegen Alkalien in hohem Maasse von der Natur der übrigen Substituenten abhängig ist, fällt jener Einwand gegen die Meta-Formel weg.

Bewiesen wird diese Formel durch folgende Thatsachen:

1. Durch Austausch des seitenständigen Bromatoms gegen Hydroxyl kann das neue Tribromid, wie bereits kurz berichtet wurde, in einen bei 154—155° schmelzenden Phenolalkohol übergeführt werden, der isomer mit dem bekannten Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohol vom Schmp. 166° ist. Entzieht man dem neuen Alkohol durch energische Reduction seine beiden Bromatome, so erhält man einen Körper, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften ein Oxypseudocumylalkohol ist. Von den drei theoretisch möglichen Phenolalkoholen, die sich vom Pseudocumenol ableiten, sind nun die Ortho- (I) und die Para-Verbindung (III) bereits bekannt: erstere, die früher [1]) noch nicht ganz rein erhalten wurde, schmilzt nach neueren Versuchen in reinem Zustand scharf bei 114°; letztere unter Abspaltung von Wasser, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 160° und 170° [2]). Der Schmelzpunkt des durch Reduction erhaltenen neuen Oxyalkohols liegt dagegen bei 153°; die Substanz ist also mit keiner der beiden bekannten isomeren Verbindungen identisch und muss daher der allein noch übrig bleibende *m*-Oxypseudocumylalkohol (II) sein:



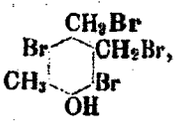
114° 153° 160—170°

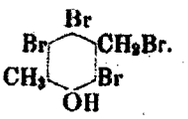
Leider hat sich die Synthese der Meta-Verbindung aus einfacheren Körpern trotz vieler Versuche noch nicht durchführen lassen, doch ist auch ohne diese an der Constitution des neuen Phenolalkohols nicht zu zweifeln.

[1]) Ann. d. Chem. 302, 105.
[2]) Ann. d. Chem. 302, 115.

2. Analoge Versuche wurden mit den entsprechenden Anilidoverbindungen, $C_6(CH_3)_2H_2(OH)CH_2.NH.C_6H_5$, durchgeführt. Das Ortho-Derivat schmilzt bei 139—140°, die Para-Verbindung bei 203—204°, die durch Umsetzung des isomeren Tribromids mit Anilin und darauf folgende Reduction gewonnene isomere Substanz, das Meta-Derivat, bei 109—110°.

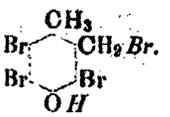
3. Durch weitere Bromirung lässt sich das neue Pseudocumenoltribromid leicht in ein auf anderem Wege (siehe unten) gewonnenes Tetrabromid vom Schmp. 151—152° umwandeln. Die Formel dieser Verbindung IV, wird durch ihre Eigenschaften und durch ihre Ueberführbarkeit in ein vierfach bromirtes *p*-Xylenol von der Formel V bewiesen. (Näheres darüber wird später mitgetheilt werden.) Auch aus diesen Beziehungen folgt für das neue Tribromid die oben gegebene Formel.

IV. 

V. 

4. Bestätigt wurden diese Schlüsse durch analoge Versuche in der Reihe des as. *o*-Xylenols. Aus dem Oxydationsproduct des Tribrom-as. *o*-xylenols lässt sich ein Diacetat und aus diesem ein Tetrabromid gewinnen, das isomer ist mit dem früher [1]) erhaltenen Tetrabromid vom Schmp. 171—173°. Da diesem das Schema VI zukommt, so bleibt für die neue Verbindung nur die Meta-Formel VII übrig, die überdiess durch besondere Versuche gestützt werden konnte. Näheres hierüber findet sich in der folgenden Arbeit von Hrn. Broicher und mir.

VI. 

VII. 

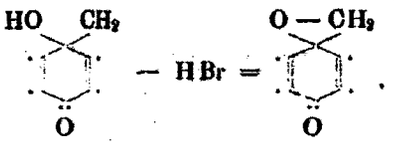
Es steht somit fest, dass die hier behandelten Para-Oxykörper unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Derivate von Meta-Phenolalkoholen übergehen. Diese Thatsache erklärt auch das verschiedene Verhalten der einzelnen Oxykörper: nur die Derivate solcher Phenole, die in Metastellung eine Methylgruppe enthalten, können anscheinend die besprochene Umlagerung erleiden, während bei den anderen die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei der Bildung normaler Monoacetylirungsproducte stehen bleibt.

[1]) Ann. d. Chem. 302, 100.

Verhalten der Oxykörper aus Phenolbromiden gegen alkoholisches Alkali.

Unter ganz anderen Bedingungen vollzieht sich bei den Oxykörpern aus Phenolbromiden gleichfalls eine sehr merkwürdige Umwandlung von Para-Derivaten in Meta-Verbindungen.

Wie oben erwähnt, fand Zincke, dass jene Oxykörper unter dem Einfluss von Alkalien Bromwasserstoff verlieren und in indifferente oxydartige Verbindungen übergehen:



Die Reaction nimmt jedoch, wenigstens bei den von mir untersuchten Oxykörpern, nur dann diesen Verlauf, wenn man einen Ueberschuss von Alkali vermeidet. Lässt man aber überschüssiges Alkali in verdünnt alkoholischer Lösung auf die Oxyverbindungen einwirken, so geht die Reaction weiter, und man erhält Substanzen von Phenolcharakter. Diese neuen Körper entstehen, wie Versuche mit dem Oxykörper des Pseudocumenoltribromids gezeigt haben, durch Anlagerung von einem Molekül Alkohol an die oxydartigen Zwischenproducte und können auch aus diesen durch Behandlung mit alkoholischen Laugen gewonnen werden.

Da diese Verbindungen, mit Essigsäureanhydrid behandelt, Diacetylverbindungen liefern, aus denen durch Verseifung die ursprünglichen Phenole zurückgewonnen werden, so liegen in ihnen Monoalkyläther von Dioxyphenolen vor, welche — bei den Derivaten des Pseudocumenols — dem allgemeinen Schema

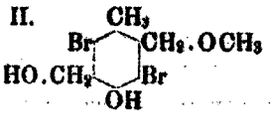
$$C_6(CH_3)Br_2\begin{cases} CH_2.OH \\ CH_2.OR \\ OH \end{cases}$$

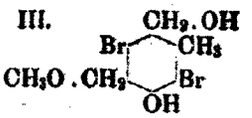
entsprechen.

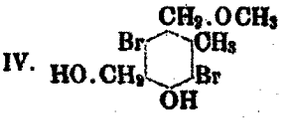
Zur Ermittelung der Constitution dieser Substanzen wurde der Methyläther vom Schmp. 149°, welcher durch Einwirkung von Methylalkohol und Natron auf den Oxykörper des Pseudocumenoltribromids entsteht, einer näheren Untersuchung unterworfen.

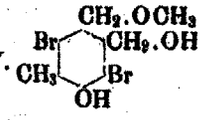
Für diesen Körper kamen auf Grund der bisherigen Feststellungen structurtheoretisch folgende sechs Constitutionsformeln in Frage:

I. 

II. 

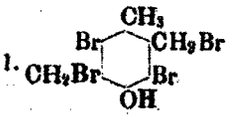
III. 

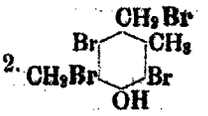
IV. 

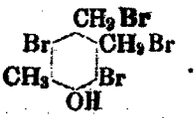
V. 

VI. 

Um unter diesen Formeln eine engere Wahl treffen zu können, wurde die Verbindung in essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt. Nach den in einer früheren Abhandlung gegebenen Darlegungen musste bei dieser Reaction ein Tetrabromid entstehen, dem folgende drei Formeln zukommen konnten:

1. 

2. 

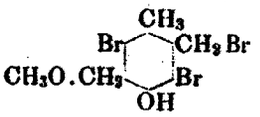
3. 

Entsprach das Bromid der Formel 2, so musste es, wie in der Formel angedeutet ist, zwei reactionsfähige Bromatome besitzen, die z. B. bei der Behandlung des Körpers mit Methylalkohol leicht gegen Methoxylgruppen ausgetauscht werden mussten. War dagegen Formel 1 oder 3 zutreffend, so sollte bei der gleichen Reaction nur ein Bromatom herausgenommen werden.

Bei diesen Versuchen entstand aus dem Methyläther in guter Ausbeute ein alkaliunlösliches Tetrabromid vom Schmp. 151—152°, und diesem wurde durch Methylalkohol, in der Kälte wie in der Hitze, ein Bromatom entzogen. Formel 2 für das Tetrabromid, und damit Formel III und IV für den Methyläther, sind demnach zu streichen.

Eine Entscheidung zwischen den beiden für das Tetrabromid übrig bleibenden Formeln konnte durch partielle Reduction des Productes, welches aus ihm unter dem Einfluss von Methylalkohol gebildet worden war, herbeigeführt werden.

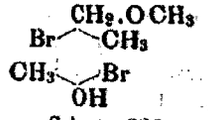
Dieser Körper vom Schmp. 107—108° war als Methyläther eines dreifach bromirten *p*- oder *o*-Oxypseudocumylalkohols von der Formel,

 oder 

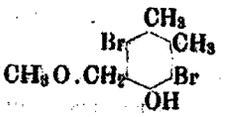
aufzufassen.

Ersetzte man in ihm das in der Seitenkette stehende Bromatom durch Wasserstoff, so musste entweder der bekannte Methyläther vom Schmp. 92° erhalten werden, in den das gewöhnliche Pseudocumenol-

tribromid durch Methylalkohol übergeführt wird[1]), oder es musste eine noch unbekannte isomere Verbindung entstehen.



Schmp. 92°.

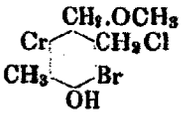


unbekannt.

Der Versuch entshied in ersterem Sinne, denn als der Körper vom Schmp. 107—108° vorsichtig mit Zinkstaub und Eisessig reducirt wurde, entstand der bei 92° schmelzende Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols.

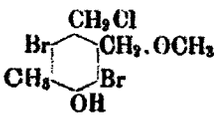
Dem Tetrabromid kommt somit Formel 3 zu; für das Anlagerungsproduct von Methylalkohol an das Oxyd waren demnach nur noch Formel V und VI in Betracht zu ziehen.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten eine sichere Entscheidung zu treffen, wäre schwierig gewesen, wenn nicht Chlorwasserstoff, wie gleichfalls in der oben angeführten Arbeit mitgetheilt worden ist, die Eigenschaft besässe, im Gegensatze zu Brom- und Jodwasserstoff nur freie aromatische Alkohole, nicht aber deren Aether in die entsprechenden Halogenderivate umzuwandeln. Es war daher zu erwarten, dass das Anlagerungsproduct vom Schmp. 149° bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff ein Monochlorderivat, das noch eine Methoxylgruppe enthielt, liefern würde, d. h. einen Körper von dem Schema:



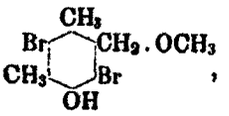
a.

oder



b.

Thatsächlich entstand eine Verbindung von der erwarteten empirischen Zusammensetzung. Dieselbe schmolz bei 93—95.5°, war unlöslich in Alkalien und wurde schon bei gewöhnlicher Temperatur durch wässriges Aceton in das Ausgangsproduct, den Methyläther vom Schmp. 149°, zurückverwandelt. Schon diese Eigenschaften machten es sehr wahrscheinlich, dass dem Körper die Formel b zukommt. Der sichere Beweis hierfür wurde auch in diesem Fall durch eine partielle Reduction erbracht. Als das Chlorderivat in ätherischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt wurde, entstand aus ihm der bei 106° schmelzende Methyläther des Dibrom-*m*-oxypseudocumylalkohols,



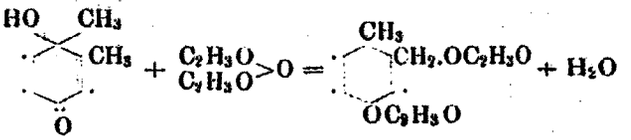
[1]) Diese Berichte 28, 2904.

der vor Kurzem von mir [1]) durch Kochen des isomeren Pseudocumenoltribromids mit Methylalkohol erhalten worden ist. Ein Chlorkörper von der Formel a hätte dagegen bei der Reduction den oben erwähnten Methyläther vom Schmp. 92° liefern müssen.

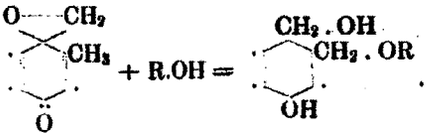
Erwähnt sei noch, dass die Constitution der hier kurz besprochenen Verbindungen durch ergänzende Versuche, Umwandlung in andere Substanzen u. s. w., in jedem Fall sicher festgestellt wurde. Einzelheiten darüber sind in der folgenden Arbeit von Hrn. Ebner und mir angegeben.

Durch diese Versuche ist Formel VI als richtiger Ausdruck für die Constitution des fraglichen Methyläthers in eindeutiger Weise festgestellt worden. Die Addition von Alkoholen an die Zincke'schen Oxyde vollzieht sich also in der Art, dass der alkoholische Rest in die zum Phenolhydroxyl metaständige Seitenkette tritt. In welchem Umfange diese Reaction gültig ist, bleibt noch zu untersuchen.

Versucht man, die besprochenen, beiden, merkwürdigen Bildungen von Meta-Verbindungen mit Hülfe der Zincke'schen Formeln auszudrücken, so erhält man die Gleichungen



und



Zwischenproducte haben sich bis jetzt bei beiden Reactionen nicht fassen lassen. Es sind daher weitere Versuche zur Aufklärung dieser Verhältnisse und zur Prüfung der Zincke'schen Formeln nöthig. Derartige Arbeiten sind nach verschiedenen Richtungen hin in Angriff genommen worden.

Das experimentelle Material, das den vorstehenden Ausführungen zu Grunde liegt, ist in den drei folgenden Mittheilungen zusammengestellt.

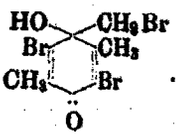
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte 32, 23.

508. K. Auwers und A. Ebner: Ueber das Oxydationsproduct des Pseudocumenoltribromids.

(Eingegangen am 28. November.)

Oxykörper aus Pseudocumenoltribromid, 

Zur Darstellung seiner Oxyverbindung wurde das Tribromid vom Schmp. 126° in Portionen von 10 g mit einer Mischung von je 10 ccm concentrirter Salpetersäure und 5 ccm Eisessig 2—3 Minuten gekocht. Nach dieser Zeit hatte die anfangs heftig auftretende Entwickelung von Stickoxyden ihr Ende erreicht. Das Reactionsproduct stellte zuerst ein dunkelroth gefärbtes Oel dar, erstarrte aber nach Zusatz von ca. 50 ccm Wasser bald zu einer gelb bis gelbroth gefärbten, krümeligen Masse, welche abgesaugt, gut mit verdünntem Eisessig und Wasser nachgewaschen und scharf getrocknet wurde. Für die Weiterverarbeitung genügte es in den meisten Fällen, dieses Rohproduct einmal in Portionen von 15 g aus 7 ccm reinem Eisessig umzukrystallisiren und die erhaltene Krystallmasse mehrere Male mit reinem Eisessig nachzuwaschen. Die Ausbeute betrug dann, die Verarbeitung der Mutterlaugen inbegriffen, im Allgemeinen ca. 40 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmaterials. Für einzelne Versuche jedoch, wie z. B. die Darstellung des unten beschriebenen Methoxyderivats, war es angezeigt, möglichst reinen Oxykörper anzuwenden. Die Substanz wurde dann noch aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmp. 158° erreicht hatte.

0.3870 g Sbst.: 0.3992 g CO_2, 0.0882 g H_2O.

0.1758 g Sbst.: 0.2554 g AgBr.

$C_9H_9O_2Br_3$. Ber. C 27.76, H 2.31, Br 61.70.

Gef. » 28.14, » 2.53, » 61.81.

Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn scheidet sich die Verbindung in derben Prismen ab, aus Eisessig in feinen glänzenden Blättchen. In den gebräuchlichen organischen Mitteln ist sie leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroïn und Petroläther.

In wässrigem Alkali ist der Körper, wie das Tribromid, unlöslich; im Gegensatz zu diesem wird er aber von Methylalkohol selbst bei Temperaturen bis zu 170° nicht angegriffen, ebenso wenig, wenn man ihn in benzolischer Lösung mit Anilin auf dem Wasserbade digerirt.

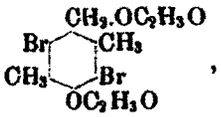
Zur Reduction löste man 0.5 g Oxykörper in 3 ccm heissem Eisessig, gab eine Messerspitze Zinkstaub hinzu und filtrirte nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaction vom ungelösten Zinkstaub ab. Das Filtrat wurde allmählich mit Wasser verdünnt, bis alles

Zinksalz gelöst war, der zurückgebliebene Niederschlag abfiltrirt und gut mit Wasser nachgewaschen. Dieses Reductionsproduct war löslich in Alkali und schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 70-proc. Essigsäure constant bei 147—149°. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften erwiesen die Identität dieses Productes mit dem **Dibrompseudocumenol**.

Bromwasserstoff wirkte in der Kälte auf eine essigsaure Lösung des Oxykörpers nicht ein. Bei 100° oder in der Siedehitze fand eine Reaction statt, deren Product jedoch noch nicht in reinem Zustand erhalten wurde.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Oxykörper.

1 g Oxykörper erhitzte man mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 7 Stunden am Steigrohr und goss dann die Lösung in Wasser. Nach einiger Zeit erstarrte das Reactionsproduct zu einer festen Masse, welche abgesaugt und nach dem Trocknen mit wenig Methylalkohol verrieben wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol schmolz das Präparat constant bei 106° und stellte feine, weisse Nädelchen dar. Das gleiche Product wurde erhalten, wenn man bei der Acetylirung 1 g frisch geschmolzenes Natriumacetat hinzufügte. Die Analysen ergaben, dass an Stelle der erwarteten Monacetylverbindung das Diacetat des **Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols**[1]),

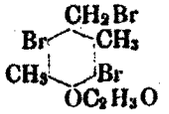


entstanden war.

0.3382 g Sbst.: 0.4838 g CO_2, 0.1116 g H_2O.
0.1786 g Sbst.: 0.1720 g AgBr.

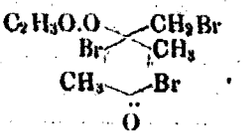
$C_{13}H_{14}O_4Br_2$. Ber. C 39.59, H 3.55, Br 40.61.
Gef. » 39.01, » 3.67, » 40.98.

Zur sicheren Identificirung wurde eine Lösung des Diacetats in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff gesättigt. Es schieden sich glänzende Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 160—161° schmolzen und sich als das gleichfalls bekannte (a. a. O.) Acetat des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids,



erwiesen.

[1]) Ann. d. Chem. 301, 274.

Acetylverbindung des Oxykörpers, 

3 g Oxykörper wurden fein verrieben und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler bis zur Lösung mit Acetylchlorid versetzt, wozu 20 ccm erforderlich waren. Nach 7-stündigem Digeriren liess man die Lösung freiwillig verdunsten und krystallisirte den Rückstand aus Methylalkohol um.

Das Acetat bildet derbe, weisse Krystalle, die in Eisessig, Benzol, Ligroïn und Methylalkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 118—119°.

0.2166 g Sbst.: 0.2832 g AgBr.

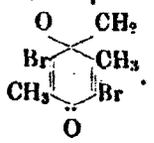
$C_{11}H_{11}O_3Br_3$. Ber. Br 55.68. Gef. Br 55.63.

Dieses Monoacetat konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls in das erwähnte Diacetat vom Schmp. 106° verwandelt werden. Von wässrigem Alkali wird das Monoacetat in der Kälte nicht angegriffen, ebensowenig von kochendem Methylalkohol.

Als die Verbindung in gleicher Weise wie der Oxykörper mit Zinkstaub in Eisessiglösung behandelt wurde, lieferte sie wie dieser glatt Dibrompseudocumenol.

Dagegen entstand das Pseudocumenoltribromid (Schmp. 126°), als in eine siedende essigsaure Lösung der Acetylverbindung 2 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet wurde.

Liess man statt Acetylchlorid Acetylbromid auf den Oxykörper einwirken, so bildeten sich, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Producte, deren Natur zum Theil noch nicht aufgeklärt ist. Erwähnt sei nur, dass bei 100° das oben erwähnte Acetat des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids (Schmp. 161°) entstand.

Oxyd, 

Bei der Darstellung dieses Körpers ist hauptsächlich dafür Sorge zu tragen, dass bei gewöhnlicher Temperatur und ohne grossen Ueberschuss von Alkali gearbeitet wird.

Man löst den Oxykörper in Portionen von 5 g in genügend Methylalkohol, verdünnt die Lösung mit Wasser, bis der Körper eben anfängt, sich wieder auszuscheiden und versetzt nun tropfenweise mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Nach Zusatz von mehr Wasser säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt den entstandenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus mässig verdünnter Essigsäure um.

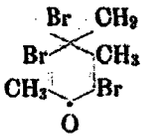
Der Körper krystallisirt in feinen, langen, weissen Nadeln vom Schmp. 109—110.5°. In Benzol, Alkohol und Eisessig ist er leicht löslich, weniger leicht in Ligroïn.

0.2890 g Sbst.: 0.3676 g CO_2, 0.0716 g H_2O.
0.1670 g Sbst.: 0.2050 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_2$. Ber. C 35.05, H 2.60, Br 51.94.
Gef. » 34.68, » 2.75, » 52.24.

Dieses Abspaltungsproduct oder Oxyd ist unlöslich in wässrigem Alkali und verhält sich gegen Alkohol und Anilin ähnlich indifferent wie der Oxykörper. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, gab es harzige Substanzen, die nach der Reinigung mit Methylalkohol sehr unscharf zwischen 130° und 170° schmolzen. Die Bildung des Diacetats vom Schmp. 106° konnte nicht beobachtet werden. Das gleiche Oxyd entstand, aber in erheblich schlechterer Ausbeute, als der Oxykörper einige Tage in benzolischer Lösung mit Silberacetat gekocht wurde.

Isomere Acetylverbindung aus dem Oxyd und Acetylbromid,



Die Anlagerung von Acetylbromid an das Oxyd vollzieht sich sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch im geschlossenen Rohr bei 100°. Bei der Verwendung von nicht frisch destillirtem Säurebromid zeigte sich indessen, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction zuweilen nicht vollständig eintrat, während andererseits beim Arbeiten unter Druck mitunter Producte erhalten wurden, deren Wiedergewinnung bei späteren Versuchen nicht gelang.

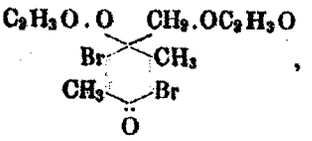
Ohne Schwierigkeit und regelmässig erhält man das gewünschte Additionsproduct, wenn man mit frisch destillirtem Bromid bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. 5 g Oxyd werden mit 10 ccm Acetylbromid übergossen, wobei gewöhnlich unter Erwärmung eine mehr oder weniger heftige Reaction eintritt. Das Ganze wird dann noch einige Zeit stehen gelassen und darauf zur Verdunstung in eine flache Schale gegossen. Den porzellanartigen, gelblich gefärbten Rückstand krystallisirt man aus Methylalkohol oder Ligroïn um. Die Verbindung bildet feine, weisse Blättchen, die constant bei 103° schmelzen. In Benzol, Eisessig und Ligroïn ist sie leicht löslich, weniger in Methylalkohol und Petroläther.

0.2908 g Sbst.: 0.3270 g CO_2, 0.0670 g H_2O.
0.1848 g Sbst.: 0.2410 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_3Br_3$. Ber. C 30.63, H 2.55, Br 55.68.
Gef. » 30.67, » 2.56, » 55.49.

Als man versuchte, die Verbindung in gleicher Weise wie den Oxykörper und das isomere Acetat (Schmp. 119°) mit Zinkstaub und Eisessig zu reduciren, schäumte im Gegensatz zu den anderen Versuchen die Flüssigkeit beim Einwerfen des Zinkstaubes nicht auf, und die nähere Untersuchung des mit Wasser ausgefällten Reactionsproductes ergab, dass keine Reduction eingetreten war, sondern sich eine

Diacetylverbindung,



gebildet hatte.

Den gleichen Körper erhält man, wenn man eine heisse essigsaure Lösung der bei 103° schmelzenden Acetylverbindung (5 g) mit Natriumacetat (2 g) versetzt und die Mischung etwa 10 Minuten kocht. Man lässt dann erkalten, verdünnt allmählich mit Wasser und krystallisirt den abgesaugten Niederschlag zunächst aus Methylalkohol, dann aus Petroläther um, bis er constant bei 95° schmilzt.

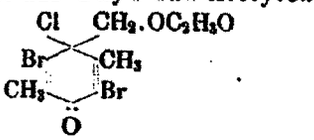
Dieses Diacetat krystallisirt in feinen, weissen Blättchen und ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0.3174 g Sbst.: 0.4848 g CO_2, 0.0998 g H_2O.
0.2944 g Sbst.: 0.4058 g CO_2, 0.1066 g H_2O.
0.2106 g Sbst.: 0.1948 g AgBr.

$C_{13}H_{14}O_5Br_2$. Ber. C 38.05, H 3.41, Br 39.02.
Gef. » 37.86, 37.59, » 3.49, 4.02, » 39.37.

Durch alkoholisches Kali wird die Substanz verseift; die Untersuchung des hierbei entstehenden Productes ist noch nicht abgeschlossen.

Additionsproduct aus Oxyd und Acetylchlorid,



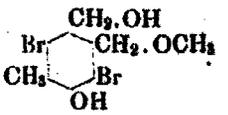
Während die Anlagerung von Acetylbromid an das Oxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur von Statten geht, verliefen analoge Versuche mit Acetylchlorid, auch wenn die Lösung auf dem Wasserbad digerirt wurde, erfolglos. Umsetzung trat jedoch ein, als man 2 g Oxyd mit 10 ccm Acetylchlorid etwa 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzte. Die Flüssigkeit wurde dann eingedunstet und der Rückstand erst aus kaum verdünntem Eisessig, dann aus Petroläther umkrystallisirt. Aus letzterem Mittel schied sich der Körper in feinen, weissen Nädelchen ab, die nur in Petroläther verhältnissmässig schwer löslich waren und constant bei 96—98° schmolzen.

Wegen der Analogie des Körpers mit der eben beschriebenen Verbindung vom Schmp. 103° begnügte man sich mit einer Bestimmung des Gesammthalogengehaltes.

0.1826 g Sbst: 0.2446 g Halogensilber, statt ber. 0.2454 g.

$C_{11}H_{11}O_3ClBr_2$. Ber. Halogensilber 134.4. Gef. Halogensilber 134.0.

Monomethyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-glykols,



Zur Darstellung dieses Derivates verfährt man am besten folgendermaassen:

Man löst den Oxykörper in Portionen von 5 g in soviel Methylalkohol, dass er bei gewöhnlicher Temperatur darin gelöst bleibt, und fügt langsam eine mässig concentrirte, methylalkoholische Lösung von Aetznatron hinzu. Dabei scheidet sich unter Gelb- bis Braun-Färbung des Gemisches intermediär das oben besprochene, alkaliunlösliche Abspaltungsproduct vom Schmp. 110° aus, das jedoch bei allmählich fortgesetztem Zusatz von alkoholischem Natron unter leichter Selbsterwärmung wieder in Lösung geht. Nun lässt man noch so lange stehen, bis eine entnommene kleine Probe vollständig wasserlöslich geworden ist, verdünnt sodann mit ca. 200 ccm Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Es entsteht hierbei eine fast milchweiss gefärbte Flüssigkeit, aus der sich der Methoxykörper bald als feiner, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Zur Reinigung wird er nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt.

0.2848 g Sbst.: 0.3726 g CO_2, 0.0984 g H_2O.

0.1742 g Sbst.: 0.1932 g AgBr.

$C_{10}H_{12}O_3Br_2$. Ber. C 35.30, H 3.53, Br 47.06.
Gef. » 35.68, » 3.84, » 47.20.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in feinen, warzenförmig angeordneten Nädelchen vom Schmp. 149°, die leicht von Eisessig und Methylalkohol aufgenommen werden, in Benzol und Ligroïn dagegen schwer löslich sind. Bei Verwendung genügend reinen Oxykörpers kommt die Ausbeute nahezu der theoretischen gleich, zumal meistens einmaliges Umkrystallisiren genügt, um die Substanz auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen.

Der Körper löst sich glatt in Alkalien und wird, wie auch der analoge Aethyläther, von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe aufgenommen, eine Eigenschaft, die Phenolalkohole in der Regel besitzen.

Der analoge

Monoäthyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-glykols

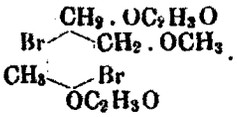
wird aus dem Oxykörper mit äthylalkoholischem Natron in ganz gleicher Weise dargestellt und ist dem Methyläther in jeder Beziehung sehr ähnlich.

Aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt der Körper constant bei 113—114°.

0.2160 g Sbst.: 0.2282 g AgBr.

$C_{11}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 45.20. Gef. Br 44.94

Man kann die Verbindung auch durch kurzes Kochen des Oxykörpers mit alkoholischem Natron darstellen; ebenso entsteht sie aus dem Oxyd, wenn dieses in der Kälte oder Hitze mit alkoholischem Alkali behandelt wird.

Diacetat des Methyläthers,  .

1 g Methyläther wurde mit 2—3 ccm Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden am Steigrohr erhitzt, die Lösung darauf in Wasser gegossen und die abgeschiedene Acetylverbindung aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet derbe, schwach gelblich gefärbte Prismen, die constant bei 107—108° schmelzen. In Benzol und Eisessig ist der Körper leicht löslich, schwerer in Methylalkohol und Ligroïn.

0.2920 g Sbst.: 0.4226 g CO_2, 0.1026 g H_2O.
0.1798 g Sbst.: 0.1604 g AgBr.

$C_{14}H_{16}O_5Br_2$. Ber. C 39.62, H 3.77, Br 37.73.
Gef. » 39.48, » 3.90, » 37.95.

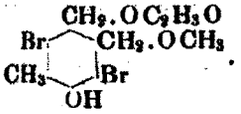
Dass diese Diacetylverbindung ein directes Substitutionsproduct des Methyläthers ist, bewies ihre Verseifung. 1 g Diacetat wurde möglichst fein gepulvert und dann mit verdünntem alkoholischem Natron so lange verrieben, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Von einem kleinen Rest filtrirte man ab, verdünnte das Filtrat mit genügend Wasser und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an. Aus der milchig trüben Flüssigkeit schied sich nach dem Stehen über Nacht eine feste, wenn auch etwas schmierige Masse ab, welche auf Thon und im Vacuum gut getrocknet wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol liess sich dieses Verseifungsproduct auf den constanten Schmp. 149° bringen und erwies sich auch im Uebrigen als regenerirter Methyläther.

Das in gleicher Weise gewonnene Diacetat des Aethyläthers krystallisirt aus Petroläther in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 84—85°. Von den anderen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln wird es sehr leicht aufgenommen.

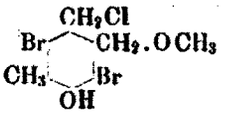
0.2180 g Sbst.: 0.1850 g AgBr.

$C_{15}H_{18}O_5Br_2$. Ber. Br 36.53. Gef. Br 36.89.

Monoacetat des Methyläthers,



Versuche, den Methyläther (Schmp. 149°) durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Behandlung mit Eisessig unter verschiedenen Bedingungen in eine Monoacetylverbindung zu verwandeln, verliefen nicht glatt. Dagegen konnte dieser Körper ohne Schwierigkeit aus dem weiter unten beschriebenen Chlorderivat von der Formel



durch Umsetzung mit Natriumacetat erhalten werden.

5 g Chlorkörper wurden in heissem Eisessig gelöst und mit einer ebenfalls heissen Lösung von 2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten und allmählichen Verdünnen mit Wasser schied sich das Acetat in feinen, weissen Blättchen aus, die wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt wurden.

Die Substanz schmilzt bei 110—111° und ist in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroïn und Petroläther, leicht löslich.

0.2104 g Sbst.: 0.2076 g AgBr.

$C_{19}H_{14}O_4Br_2$. Ber. Br 41.88. Gef. Br 42.00.

Durch kochendes Essigsäureanhydrid wird der Körper in die oben erwähnte Diacetylverbindung vom Schmp. 107—108°, durch Bromwasserstoff in das Tetrabromid (Schmp. 151—152°) (s. u.) verwandelt.

Nach ihrem chemischen Verhalten ist die Substanz als echte Acetylverbindung eines Para-Phenolalkohols aufzufassen, denn sie wird von Alkoholen in der Kälte nicht angegriffen, sondern auch nach längerem Stehen aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Auch löst sie sich im Zustand feiner Vertheilung klar in verdünnter Natronlauge auf, wird jedoch in dieser Lösung rasch verändert, denn säuert man nach wenigen Secunden mit verdünnter Essigsäure an, so scheidet sich ein amorpher Niederschlag aus, der in Alkohol, Eisessig und auch Alkalien unlöslich ist und sich ohne scharfen Schmelzpunkt oberhalb 200° verflüssigt.

Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-bromid, 

Leitet man in eine mässig concentrirte Lösung des Methyläthers (Schmp. 149°) in Eisessig bei Wasserbadtemperatur etwa ½ Stunde lang Bromwasserstoffgas ein, so scheidet sich beim Erkalten das Tetrabromid von der obigen Formel in Form von derben, kurzen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 151—152° schmelzen. Benzol löst den Körper leicht, Eisessig mässig, Ligroïn und Petroläther schwer. In wässrigem Alkali ist er unlöslich.

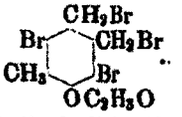
0.3030 g Sbst.: 0.2730 g CO_2, 0.0528 g H_2O.

0.2182 g Sbst.: 0.3626 g AgBr.

$C_9H_8OBr_4$. Ber. C 23.90, H 1.77, Br 70.79.
Gef. » 24.58, » 1.94, » 70.69.

Der Versuch, in dem Methyläther (Schmp. 149°) nur die CH_2OH- in die CH_2Br-Gruppe überzuführen und so eine dem später beschriebenen Chlormethoxykörper analoge Bromverbindung zu erhalten, gelang nicht, da schon bei sehr kurzem Einleiten von Bromwasserstoff, sogar unter Kühlung, sofort das Tetrabromid entstand, also auch die Methoxylgruppe durch Brom verdrängt wurde.

In seinen Eigenschaften ist dieses vierfach gebromte Pseudocumenol ein Analogon des bekannten Pseudocumenoltribromids (Schmp. 126°), wie die Umwandlung in die folgenden Derivate beweist.

Acetylverbindung des Tetrabromids, 

Wie das Tribromid wird das gleichfalls alkaliunlösliche Tetrabromid durch etwa zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung verwandelt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich eine schwach gelblich gefärbte feste Masse aus, welche nach dem Absaugen und Trocknen erst aus Eisessig, dann aus Ligroïn umkrystallisirt wurde. Aus Ligroïn krystallisirt der Körper in glänzenden, ziemlich feinen Nadeln, die constant bei 132—133° schmelzen.

0.1220 g Sbst.: 0.1868 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_2Br_4$. Ber. Br 64.77. Gef. Br 65.15.

Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-bromhydrins, 

Diese Verbindung entsteht, wenn man das Tetrabromid in nicht zu concentrirter methylalkoholischer Lösung einige Zeit bei gewöhn-

licher Temperatur stehen lässt oder kurz mit Methylalkohol kocht, bis eine mit Wasser gefällte Probe in Alkali löslich ist. Man fügt darauf zur Lösung Wasser, lässt erkalten und krystallisirt das ausgeschiedene Reactionsproduct aus Methylalkohol um.

Der Körper bildet kurze Nadeln vom Schmp. 107—108° und ist in Eisessig, Benzol und Ligroïn leicht, in Methylalkohol etwas schwerer löslich.

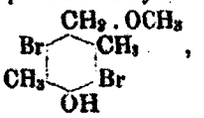
0.1358 g Sbst.: 0.1912 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_2Br_2$. Ber. Br 59.55. Gef. Br 59.89.

Zur Feststellung der Constitution dieser Verbindung diente folgender Reductionsversuch:

Die Substanz wurde in Portionen von 1 g in reichlich Eisessig gelöst und in die lauwarme Flüssigkeit eine Messerspitze Zinkstaub eingetragen. Dabei trat eine fühlbare Erhöhung der Temperatur, jedoch keine sichtbare Reaction ein. Man liess nun noch einige Minuten stehen, filtrirte vom Zink ab und fällte das Filtrat allmählich mit Wasser aus. Der Niederschlag wurde erst aus Methylalkohol, dann aus Ligroïn umkrystallisirt und schmolz darauf constant bei 92°. Dies ist der Schmelzpunkt des

Dibrom-*p*-oxypseudocumylmethyläthers,

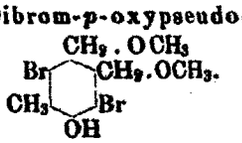


der aus Pseudocumenoltribromid (Schmp. 126°) und Methylalkohol entsteht. Auch Gemische beider Präparate zeigten den gleichen Schmelzpunkt.

Ein Unterschied zwischen den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparaten bestand nur in der Ausbildung der Krystalle. Während nämlich das aus dem Tribromid dargestellte Präparat aus Ligroïn in haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, schied sich das Reductionsproduct aus dem gleichen Lösungsmittel und unter gleichen Bedingungen in mehr flachen, etwas derben, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen ab.

Um jeden Zweifel an der Identität beider Verbindungen auszuschliessen, wurde daher das Reductionsproduct in essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt. Wie erwartet, entstand hierbei glatt das bekannte Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 126°.

Dimethyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-glykols,



Durch energischere Einwirkung von Methylalkohol lässt sich ein weiteres Bromatom des Tetrabromids durch Methoxyl ersetzen. Diesen

Dimethyläther erhielt man, indem man entweder 1 g des methylirten Bromhydrins (Schmp. 107—108°) mit 5 ccm Methylalkohol etwa 5 Stunden lang im Rohr auf 100°, oder 1 g Tetrabromid mit 15 ccm Methylalkohol ebenso lange im Rohr auf 130—140° erhitzte.

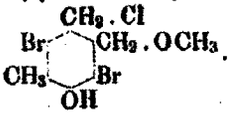
Beide Reactionsproducte stellten nach freiwilliger Verdunstung des Alkohols warzenförmige Krystallaggregate dar und wurden mit Petroläther oder verdünntem Methylalkohol gereinigt.

Aus letzterem Mittel krystallisirt die Verbindung in derben Prismen, die in den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich sind und constant bei 79—80° schmelzen.

0.2178 g Sbst: 0.2300 g AgBr.

$C_{11}H_{14}O_3Br_2$. Ber 45.20. Gef. Br 44.92.

Methyläther
des Dibrom-*m*-oxypseudocumylen-*o*-chlorhydrins,



5 g Methyläther vom Schmp. 149° wurden in siedendem Eisessig gelöst, und in diese Lösung etwa eine halbe Stunde lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten schied sich das Chlorderivat ab, das aus Ligroïn oder Eisessig umkrystallisirt wurde.

Die Verbindung schmolz constant, aber nicht ganz scharf bei 93—95.5° zu einer röthlichen Flüssigkeit zusammen und bildete feine, weisse, glänzende Nadeln, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren.

0.3132 g Sbst.: 0.3876 g CO_2, 0.0886 g H_2O.

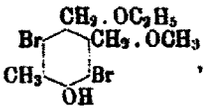
0.5176 g Sbst.: 0.2040 g AgCl[1]).

0.2018 g Sbst.: 0.2934 g Halogensilber.

$C_{10}H_{11}O_2ClBr$. Ber. C 33.47, H 3.07, Cl 9.90, Halogensilber 144.90.
Gef. » 33.75, » 3.14, » 9.75, » 145.40.

Um aus diesem Chlorderivat den bei 149° schmelzenden Methyläther zu regeneriren, wurde eine kleine Probe in Aceton gelöst,

[1]) Bei dieser Bestimmung wurde das Chlor durch Digestion mit halogenfreier alkoholischer Natronlauge herausgenommen. Der bei dieser Gelegenheit gewonnene Methylätheräther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-glykols,



schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 80° und bildete derbe Prismen.

0.2320 g Sbst.: 0.2380 g AgBr.

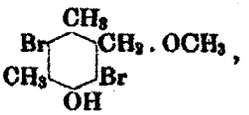
$C_{12}H_{16}O_3Br_2$. Ber. Br 43.48. Gef. Br 43.65.

etwas Wasser zugegeben und sehr gelinde erwärmt. Dann liess man noch einige Zeit stehen und darauf verdunsten. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Das so erhaltene Product stimmte in allen Eigenschaften mit dem Methyläther überein.

Auch die Constitution dieser Chlorverbindung konnte durch partielle Reduction festgestellt werden.

Zu diesem Zwecke wurde der Körper in Portionen von 1 g in etwa 10 ccm Aether gelöst, 1—2 ccm concentrirte Salzsäure zugegeben und die Mischung durchgeschüttelt. Durch Zugabe von Zinkstückchen, welche von Zeit zu Zeit erneuert wurden, unterhielt man in der Flüssigkeit eine lebhafte Wasserstoffentwickelung und vermehrte allmählich die Menge der Salzsäure, bis schliesslich soviel zugegeben war, dass eine homogene Flüssigkeit entstand. Nun liess man so lange stehen, bis der ätherische Auszug einer kleinen Probe nach dem Verdunsten einen alkalilöslichen Rückstand hinterliess, was nach etwa 5 Stunden der Fall war. Darauf wurde das Ganze zwei- bis drei-mal mit Aether extrahirt, der Auszug über entwässertem Glaubersalz getrocknet und verdunsten gelassen. Der Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol constant bei 106°.

Dieser Schmelzpunkt zeigte an, dass der Methyläther des Dibrom-*m*-oxypseudocumylalkohols,



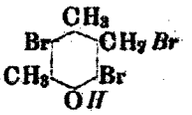
entstanden war, mit dem das Reductionsproduct auch durch Zusammenschmelzen identificirt wurde. Da auch in diesem Falle die beiden Präparate ähnliche Verschiedenheiten in der Ausbildung der Krystalle zeigten, wie sie bei der isomeren Verbindung auftraten, so wurde auch dieses Reductionsproduct durch Bromwasserstoff in das zugehörige Bromid verwandelt. Die erhaltene Verbindung schmolz bei 128° und erwies sich als das neue Pseudocumenoltribromid. (Vgl. die folgende Mittheilung.)

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

509. K. Auwers und Th. Maas: Ueber das Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid.

(Eingegangen am 28. November.)

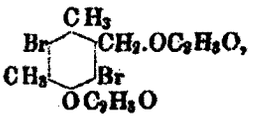
Ueber das isomere Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 128° und einige seiner Umwandlungsproducte ist bereits kurz berichtet worden [1]). Die damaligen Angaben werden durch die nachstehende Mittheilung ergänzt; ausserdem werden in ihr eine Anzahl weiterer Versuche beschrieben, die zur Ermittelung der Constitution des neuen Tribromids angestellt wurden. Wie bereits in der vorausgehenden theoretischen Abhandlung auseinandergesetzt worden ist, geht aus ihnen mit Sicherheit hervor, dass dem isomeren Tribromid die Formel



zukommt, in ihm also das Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid vorliegt.

Der Mittheilung der betreffenden Experimente seien noch ein paar Worte über das Ergebniss einiger Reductionsversuche vorausgeschickt, das von allgemeinerem Interesse ist.

Es wurde beabsichtigt, verschiedene Umwandlungsproducte des Tribromids durch energische Reduction in bromfreie Verbindungen überzuführen, da deren Constitution voraussichtlich leichter festzustellen war, als die der bromhaltigen Producte. In erster Linie stellte man derartige Versuche mit der bei 103—104° schmelzenden Diacetylverbindung,



an, die das Ausgangsmaterial für das Tribromid und alle weiteren Derivate bildete. Als Reductionsmittel wurde erst Natriumamalgam, später Zinkstaub benutzt; als Lösungsmittel 75-procentige Essigsäure. Im ersten Falle wurde in der Kälte, im zweiten in der Siedehitze gearbeitet.

Es stellte sich nun heraus, dass unter diesen verschiedenen Bedingungen regelmässig nur das eine der beiden Bromatome herausgenommen wurde, obwohl die Versuche mehrfach wiederholt und verschieden lange im Gang erhalten wurden. Der einzige Unterschied bestand darin, dass bei den Reductionsversuchen in der Kälte eine einfach bromirte Diacetylverbindung erhalten wurde, während bei

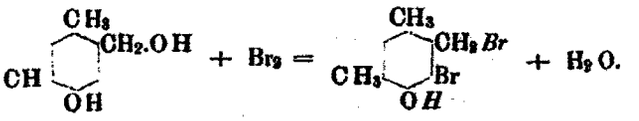
[1]) Diese Berichte 32, 17.

den Versuchen in der Hitze ein einfach gebromtes, alkalilösliches Monoacetat entstand, die am Phenolsauerstoff haftende Acetylgruppe also durch die kochende wasserhaltige Essigsäure abgespalten worden war. Beide Substanzen liessen sich durch Verseifung in denselben Monobromphenolalkohol überführen; auch konnte das Monoacetat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetat umgewandelt werden.

Die beiden Bromatome der ursprünglichen Diacetylverbindung haften also ungleich fest am Benzolkern. Bekanntlich werden Phenole sehr leicht in *o*- und *p*-Bromderivate übergeführt, während sich ihre *m*-Bromsubstitutionsproducte schwieriger bilden. Weiter ist aber beobachtet worden, dass vielfach leichte Bildung gewisser Substanzen mit leichter Rückbildung und entsprechend schwierige Bildung mit schwieriger Zersetzung verbunden sind. Ein besonders eingehend untersuchtes Beispiel hierfür bietet, wie bekannt, die Bildung und Verseifung von Säureestern.

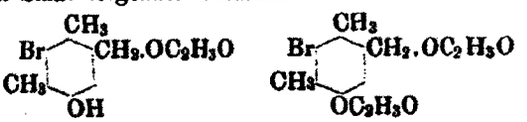
Es war demnach nach Analogien zu erwarten, dass im vorliegenden Fall das leicht eingetretene, orthoständige Bromatom auch leichter entfernt worden sei, dass also die erhaltenen Reductionsproducte Meta-Bromderivate seien.

War dies richtig, so mussten durch vorsichtige Bromirung der bromfreien Stammsubstanzen isomere Orthoderivate entstehen. Die Darstellung einer bromfreien Verbindung gelang durch andauernde Behandlung des Dibrom-*m*-oxypseudocumylalkohols mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Liess man auf diesen Phenolalkohol die äquimolekulare Menge Brom in essigsaurer Lösung einwirken, so entstand ein Dibromderivat nach der Gleichung

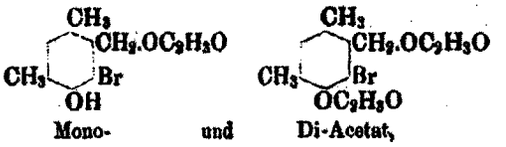


Dieses *o*-Brom-*m*-oxypseudocumylbromid verhielt sich in jeder Beziehung analog dem neuen Pseudocumenoltribromid und konnte durch Einwirkung von Natriumacetat und weiter von Essigsäureanhydrid in ein Mono- und ein Diacetat übergeführt werden.

Die so erhaltenen Verbindungen waren, wie erwartet, nicht identisch, sondern isomer mit den oben besprochenen Substanzen, und zwar im Sinne folgender Formeln:



Mono- und Di-Acetat,
durch Reduction erhalten.

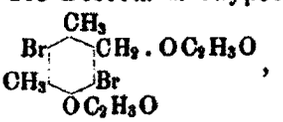


Mono- und Di-Acetat,

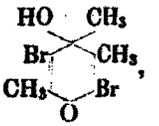
durch Bromirung u. s. w. erhalten.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass in diesem besonderen Fall das zum Hydroxyl metaständige Bromatom fester haftet, als das orthoständige. Ob dies allgemein zutrifft, müssen weitere Versuche lehren. Sollte dies der Fall sein, so würde diese Erscheinung nicht nur von theoretischem Interesse sein, sondern auch praktisch für die Darstellung mancher, sonst unzugänglicher Substanzen verwerthet werden können.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des neuen Pseudocumenoltribromids ist die

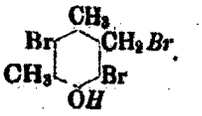
Diacetylverbindung des Dibrom-*m*-oxypseudocumyl-alkohols,  ,

welche entsteht, wenn man das Oxydationsproduct des Dibrompseudocumenols,

 ,

mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrids und dem halben Gewicht frisch geschmolzenen Natriumacetats 7 — 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Man giesst die Reactionsflüssigkeit in Wasser, worin sie über Nacht zu einer braunen, etwas harzigen Masse erstarrt. Dieses Product wird zunächst mit kleinen Mengen von Alkohol so lange verrieben, bis es ein hartes Pulver geworden ist, das man auf Thon gut trocknet. Zum Schluss nimmt man den Körper in siedendem Ligroïn auf, kocht eine Stunde mit Thierkohle und lässt dann krystallisiren. Man erhält durchschnittlich aus 1 Theil Oxykörper $^1/_2$ Theil reines Diacetat.

Eigenschaften und Analysen des Körpers sind, wie bei verschiedenen der folgenden Substanzen, schon früher mitgetheilt worden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 103—104°.

Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid,  .

Das eben erwähnte Diacetat löst man in der vierfachen Menge heissen Eisessigs und leitet bei Wasserbadtemperatur längere Zeit Bromwasserstoff ein, bei Verarbeitung von 10 g Diacetat etwa 4 Stunden. Schon in der Wärme beginnt die Abscheidung feiner Nädelchen, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei. Die Verbindung wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 8—8.5 g aus 10 g Diacetat.

Der Körper bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 128°. In Eisessig, Ligroïn und Petroläther ist er in der Kälte schwer löslich, mässig in kaltem Alkohol; in der Hitze wird er von allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht aufgenommen, von Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton schon in der Kälte.

Wie bereits erwähnt, kann die Substanz im Gegensatz zu dem isomeren Tribromid aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Kleine Mengen lassen sich mit sehr verdünntem wässrig-alkoholischem Alkali in Lösung bringen, doch nur für einen Augenblick; dann scheidet sich ein amorphes Zersetzungsproduct aus. Gewöhnliche verdünnte Laugen nehmen das Bromid nicht auf, sondern zersetzen es unter sofort eintretender Braunfärbung.

Wie das bekannte Tribromid vom Schmp. 126° lässt sich auch das neue Isomere durch Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung zu Dibrompseudocumenol reduciren. Man löst das Bromid in Aether, fügt etwas starke Salzsäure und ein paar Stückchen Zink hinzu und lässt das Gemisch über Nacht stehen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben weisse Nadeln, die sich ohne Färbung klar in Alkali lösen und nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Dibrompseudocumenols zeigen.

Auch durch kurze Einwirkung von Zinkstaub auf eine essigsaure Lösung des Tribromids wird dieses in gleicher Weise reducirt, während das alte Isomere unter den gleichen Bedingungen nicht reducirt, sondern in das entsprechende alkaliunlösliche Acetat,

 ,

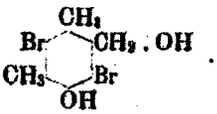
vom Schmp. 114° umgewandelt wird.

Kocht man das Tribromid etwa eine Stunde mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, so wird es in seine Acetylverbindung verwandelt. Vortheilhafter stellt man diese Substanz aus dem

Diacetat (Schmp. 103—104°) dar, indem man in eine concentrirte, kalte, essigsaure Lösung dieses Körpers Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet. Es scheidet sich ein dichter Brei von Krystallen aus, die aus Eisessig umkrystallisirt werden.

Dieses Acetat bildet glänzende Nadeln vom Schmp. 105—106°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester und Benzol, mässig in Eisessig, schwer in Ligroïn und Petroläther.

Behandelt man die Verbindung in heisser essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff, so wird sie natürlich in das Tribromid (Schmp. 128°) verwandelt.

Dibrom-*m*-oxypseudocumylalkohol, 

Diese Verbindung kann, wie bereits früher erwähnt, entweder durch Kochen des Tribromids mit wässrigem Aceton, oder durch Verseifung des Diacetats vom Schmp. 103—104° erhalten werden. Die erste Methode liefert schlechte, die zweite, bei vorsichtigem Arbeiten, befriedigende Ausbeuten.

Man löst das Diacetat in heissem Alkohol und fügt tropfenweise verdünnte Natronlauge hinzu, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Hat man ganz reines Diacetat angewendet, so ist die Flüssigkeit nach beendeter Verseifung nur hellorange gefärbt; verwendet man aber ein unreines Präparat oder setzt zu viel Alkali hinzu, so tritt eine tiefdunkelrothe Färbung ein, und man kann nur mit grossen Verlusten das reine Verseifungsproduct gewinnen. Die schwach alkalische Flüssigkeit wird vorsichtig mit verdünnter Essigsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und aus Benzol oder Chloroform, wenn nöthig unter Zusatz von Thierkohle, mehrfach umkrystallisirt.

In völlig reinem Zustand schmilzt der Phenolalkohol scharf bei 154° und stellt glänzende, weisse Nadeln dar. In Aether, Alkohol, Aceton und Essigester ist er leicht löslich; in Eisessig mässig, in Benzol, Chloroform und Ligroïn schwer. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos auf.

0.1017 g Sbst.: 0.2139 g CO_2, 0.0514 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2Br_2$. Ber. C 34.84, H 3.23, Br 51.61.

Gef. » 35.13, » 3.44, » 51.14.

Kochendes Essigsäureanhydrid verwandelt den Alkohol in die Diacetylverbindung vom Schmp. 103—104° zurück. Bromwasserstoff, in seine warme essigsaure Lösung eingeleitet, regenerirt das Tribromid (Schmp. 128°).

Die Aether dieses Alkohols entstehen durch Umsetzung des Tribromids mit den betreffenden Alkoholen. Man kocht zu diesem

Zweck das Bromid mit den Alkoholen, bis eine ausgefällte Probe des Reactionsproductes sich ohne Bräunung in verdünntem Alkali löst, was bei Verarbeitung von 5 g Bromid nach etwa 2 Stunden der Fall zu sein pflegt. Man fällt dann die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag um.

Der Dibrom-*m*-oxypseudocumylmethyläther, $C_6(CH_3)_2Br_2.(OH).CH_2.OCH_3$, vom Schmp. 106° ist schon beschrieben worden. Seine Acetylverbindung, die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid leicht erhalten wird, krystallisirt aus Methylalkohol in feinen, weissen Nädelchen, die bei 80—81° schmelzen und in allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich sind.

0.1232 g Sbst.: 0.1270 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.86.

Der entsprechende Aethyläther, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OC_2H_5$, schmilzt bei 63—64°. Glasglänzende Prismen aus Petroläther. Leicht löslich.

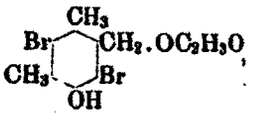
0.1607 g Sbst.: 0.2298 g CO_2, 0.0639 g H_2O.

0.1665 g Sbst.: 0.1851 g AgBr.

$C_{13}H_{14}O_3Br_2$. Ber. C 39.05, H 4.14, Br 47.88.

Gef. » 38.95, » 4.42, » 47.31.

Ueber die Darstellung, Eigenschaften und Umwandlungen der bei 106° schmelzenden Monoacetylverbindung des Dibrom-*m*-oxypseudocumylalkohols,



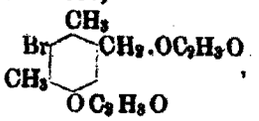
ist bereits kurz berichtet worden. Nachzutragen ist, dass die Ueberführung des Tribromids in diese Verbindung durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig bei Verarbeitung von 5 g 2—3 Stunden in Anspruch nimmt, und dass das Acetat in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroïn und Petroläther, leicht löslich ist.

Reductionsversuche.

Um zu der bromfreien Stammsubstanz der beschriebenen Verbindungen zu gelangen, wurde in erster Linie die am leichtesten zugängliche Diacetylverbindung vom Schmp. 103—104° der Reduction unterworfen.

a) Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung. 5 g reines Diacetat wurden in kalter 75-procentiger Essigsäure gelöst und im Laufe von 2 Tagen mit etwa 500 g 2-procentigem Natriumamalgam versetzt. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, das rasch erstarrte. Nach dem Trocknen auf Thon wurde die Substanz mehrfach aus Petroläther umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 65° constant geworden war.

Die Substanz bildet schöne, farblose Prismen und ist im Allgemeinen sehr leicht löslich. Eine Brombestimmung ergab, dass der Körper noch ein Bromatom enthält; er ist daher, wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, als Diacetylverbindung des *m*-Brom-*m*-oxypseudocumylalkohols,



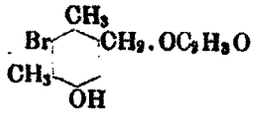
aufzufassen.

0.1334 g Sbst.: 0.0807 g AgBr.

$C_{13}H_{16}O_4Br$. Ber. Br 25.40. Gef. Br 25.74.

b) Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung. 5 g Diacetat wurden in 75-procentiger Essigsäure gelöst und einen Tag lang mit Zinkstaub gekocht. Aus der vom Zink abgegossenen Flüssigkeit fällte Wasser ein röthliches Oel, das mit Aether aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, dann der Aether abdestillirt und der Rückstand nochmals 2 Stunden mit Essigsäure und Zinkstaub erhitzt. Das nunmehr erhaltene Reductionsproduct erstarrte nach gleicher Behandlung und wurde mehrfach aus Ligroïn umkrystallisirt.

Diese Monoacetylverbindung des *m*-Brom-*m*-oxypseudocumylalkohols von der Formel

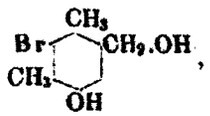


krystallisirt in feinen Nädelchen, schmilzt bei 104° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich; nur von Ligroïn und Petroläther wird sie etwas schwerer aufgenommen. Als Phenol löst sie sich in wässrigen Alkalien.

0.1838 g Sbst.: 0.1275 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_3Br$. Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.51.

Beide Acetylverbindungen wurden durch gelinde Digestion mit alkoholischem Natron zum

m-Brom-*m*-oxypseudocumylalkohol,  ,

verseift.

Dieser Körper, der durch Umkrystallisiren aus Benzol oder verdünntem Methylalkohol leicht gereinigt werden kann, bildet glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 164°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Essigester; schwer in Benzol, Chloroform, Ligroïn und Petroläther.

0.1434 g Sbst.: 0.2456 g CO_2, 0.0658 g H_2O.
0.1681 g Sbst.: 0.1860 g AgBr.

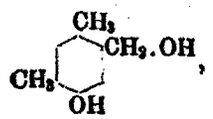
$C_9H_{11}O_2Br$. Ber. C 46.75, H 4.76, Br 34.63.
Gef. » 46.71, » 5.10, » 34.42.

Der Alkohol kann in die beiden zuvor beschriebenen Acetylverbindungen zurückverwandelt werden.

Um das Monoacetat zu erhalten, löst man den Alkohol in wenig Eisessig, leitet kurze Zeit Salzsäuregas ein, concentrirt die Lösung etwas und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther constant bei 104°.

Das Diacetat vom Schmp. 65° wird in der gewöhnlichen Weise durch längeres Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid gewonnen.

Die bromfreie Stammsubstanz der eben beschriebenen Verbindungen, der

m-Oxypseudocumylalkohol, 

,

entsteht, wenn der zweifach gebromte Phenolalkohol (Schmp. 154—155°) längere Zeit in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird.

10 g Dibromphenolalkohol wurden in verdünnter kalter Natronlauge gelöst und im Laufe von 10 Tagen allmählich mit etwa 5 kg 2-procentigem Natriumamalgam versetzt. Die Lösung wurde darauf mit Essigsäure angesäuert und mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die getrockneten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Verdunsten eine weisse Masse, die aus Benzol oder heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 4.5 g, d. h. etwa 90 pCt. der Theorie.

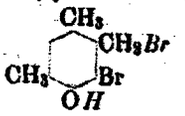
Der Körper krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die scharf bei 153° schmelzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz, ebenso wie ihr zuvor beschriebenes Monobromderivat, dunkelbraun gefärbt und beim Erwärmen mit gleicher Farbe gelöst. In kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn und Petroläther ist der Alkohol schwer löslich, leicht oder ziemlich leicht in den übrigen organischen Mitteln.

0.1466 g Sbst.: 0.3824 g CO_2, 0.1068 g H_2O.

$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71.06, H 7.90.
Gef. » 71.12, » 8.10.

Lässt man auf die fein gepulverte Substanz direct Brom tropfen, so tritt eine heftige Reaction ein, deren Product das Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 128° ist. Behandelt man aber den Alkohol in essigsaurer Lösung vorsichtig mit Brom, so entsteht das um ein Bromatom ärmere

o-Brom-*m*-oxypseudocumylbromid,



5 g *m*-Oxypseudocumylalkohol werden in kaltem Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer Mischung von 1 Vol. Brom und 9 Vol. Eisessig versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Man dunstet die Lösung alsdann etwas ein, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Ligroïn um.

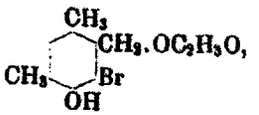
Die Substanz bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 116°, die sich mit Ausnahme von Ligroïn und Petroläther in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht lösen. Wie das Tribromid, wird der Körper von verdünntem Alkali augenblicklich unter Braunfärbung zersetzt. Das Bromatom der Seitenkette wird von Alkoholen, wässrigem Aceton, Natriumacetat u. s. w. nicht sofort, sondern erst nach längerem Kochen herausgenommen, wobei alkalilösliche Verbindungen entstehen.

0.1385 g Sbst.: 0.1834 g CO_2, 0.0444 g H_2O.
0.1924 g Sbst.: 0.2472 g AgBr.

$C_9H_{10}OBr_2$. Ber. C 36.74, H 3.40, Br 54.42.
Gef. » 36.12, » 3.56, » 54.68.

Aus 10 g Phenolalkohol wurden durchschnittlich nur 8 g reines Dibromid oder etwa 42 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Zur Umwandlung in die Monoacetylverbindung des *o*-Brom-*m*-oxypseudocumylalkohols,



kocht man äquimolekulare Mengen des Bromids und Natriumacetats etwa 2 Stunden in essigsaurer Lösung, bis eine Probe des Reactionsproductes von Alkalien nicht mehr braun gefärbt wird. Man fällt dann die Flüssigkeit mit Wasser, filtrirt den Niederschlag ab und krystallisirt ihn nach dem Trocknen aus Ligroïn um.

Weisse Prismen vom Schmp. 103°. Nur in Ligroïn und Petroläther schwer, sonst leicht löslich.

0.1792 g Sbst.: 0.1232 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.25.

Der Körper hat fast den gleichen Schmelzpunkt wie die isomere Verbindung mit metaständigem Bromatom; das Gemisch beider schmilzt jedoch schon bei 75°, woraus die Verschiedenheit der Substanzen folgt.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper in die entsprechende Diacetylverbindung verwandelt, die man gleichfalls

durch Umkrystallisiren aus Ligroïn reinigt. Sie schmilzt bei 57°; das Gemisch mit dem isomeren Diacetat vom Schmp. 65° bei 48°. Ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen der Monoacetylverbindung.

0.1027 g Sbst.: 0.0624 g AgBr.

$C_{13}H_{15}O_4Br$. Ber. Br 25.40. Gef. Br 25.86.

Durch Verseifung wird die Verbindung in den zugehörigen *o*-Brom-*m*-oxypseudocumylalkohol übergeführt, doch konnte die Substanz wegen Mangels an Material nicht vollkommen rein erhalten werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

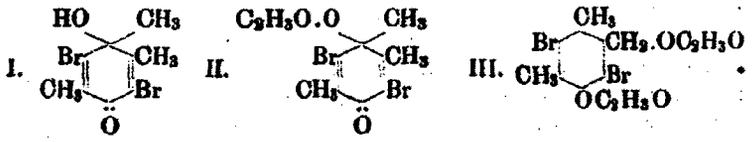
510. K. Auwers und J. Broicher: Zur Kenntniss der Oxydationsproducte von Phenolen und Phenolbromiden.

(Eingegangen am 28. November.)

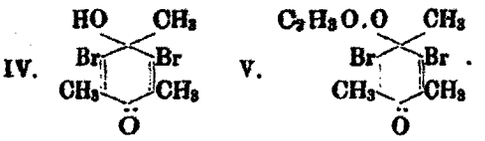
Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden angestellt, um die in den vorstehenden Arbeiten mitgetheilten Beobachtungen über das Verhalten der Oxykörper aus dem Dibrom- und Tribrom-Derivat des Pseudocumenols auf ihre Allgemeinheit zu prüfen.

I.

Es ist berichtet worden, dass das Oxydationsproduct des Dibrompseudocumenols (I) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein eine Monoacetylverbindung (II) liefert, während bei Zusatz von entwässertem Natriumacetat die Diacetylverbindung eines Meta-Phenolalkohols (III) entsteht:



Vergeblich haben wir uns bemüht, den Oxykörper des analogen **Dibrommesitols** [1]) (IV) in gleicher Weise in ein Diacetat umzuwandeln, denn auch wenn der Oxykörper mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf höhere Temperatur erhitzt wurde, bildete sich doch nur die **Monoacetylverbindung** (V), die schon beim blossen Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird.



[1]) Vergl. Auwers und Rapp, Ann. d. Chem. 302, 167.

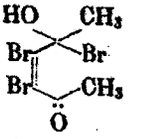
Dieses Monoacetat krystallisirt aus Methylalkohol in sehr schönen Rhomboëdern und schmilzt bei 94—95°. In der Hitze wird es von den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, in der Kälte von Methylalkohol, Aethylalkohol und Ligroïn nur schwer.

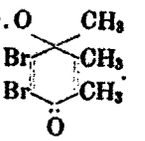
0.1932 g Sbst.: 0.2066 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$. Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.51.

Vortheilhafter stellt man den Körper durch etwa einstündige Digestion des Oxykörpers mit überschüssigem Acetylchlorid dar. Beim Verdunsten des Acetylchlorids bleiben prächtige Krystalle zurück, die nach dem Waschen mit Methylalkohol oder einmaligem Umkrystallisiren aus diesem Mittel rein sind.

Ebenso wenig konnte der Oxykörper des Tribrom-as.-*m*-xylenols (VI) in ein Diacetat übergeführt werden. Das Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde im geschlossenen Rohr bei immer höheren Temperaturen vorgenommen, doch entstand bis 170° ausschliesslich das schon von Tripp[1]) gewonnene Monoacetat (VII) vom Schmp. 129°:

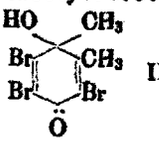
VI. 

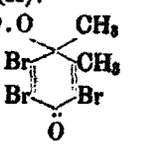
VII. 

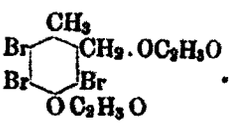
Wurde die Temperatur auf 180—190° gesteigert, so verharzte das Reactionsproduct. Auch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink an Stelle von Natriumacetat half nichts, denn entweder trat gleichfalls Verharzung ein, oder die Reaction wurde in andere Wege geleitet.

Bemerkt sei bei dieser Gelegenheit, dass der freie Oxykörper in essigsaurer Lösung von Bromwasserstoff erst bei Wasserbadtemperatur zum Tribromxylenol reducirt wird, während seine Monoacetylverbindung die gleiche Umwandlung schon in der Kälte erleidet.

Im Gegensatz zu den beiden besprochenen Oxykörpern verhält sich das Oxydationsproduct des Tribrom-as.-*o*-xylenols[2]) (VIII) ebenso wie der Oxykörper aus dem Dibrompseudocumenol, denn neben einem Monoacetat (IX) liefert er ohne Schwierigkeit eine Diacetylverbindung (X):

VIII. 

IX. 

X. 

[1]) Inaug.-Dissert. Marburg 1897, S. 31.

[2]) Auwers und Rapp, Ann. d. Chem. 302, 163.

Das Monoacetat[1]) entsteht, wenn der Oxykörper etwa 10 Stunden mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht wird. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct anfangs ölig aus, erstarrt aber allmählich zu einer bräunlichen Masse, die man mit wenig Methylalkohol verreibt, bis sie ganz körnig geworden ist. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol wird der Körper gereinigt.

Rascher und in besserer Ausbeute erhält man die Substanz, wenn man den fein gepulverten Oxykörper mit wenig Acetylchlorid übergiesst und auf dem Wasserbade digerirt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in grossen Prismen nahezu rein aus.

0.2786 g Sbst.: 0.2988 g CO_2, 0.0560 g H_2O.

0.2238 g Sbst.: 0.3042 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br_3$. Ber. C 28.78, H 2.16, Br 57.55.
Gef. » 29.25, » 2.23, » 57.85.

Der Körper krystallisirt aus Benzol und Ligroïn in derben, glänzenden Prismen, die bei 116—117° schmelzen. Lässt man die Krystalle im diffusen Tageslicht liegen, so zerfallen sie allmählich in ein Haufwerk kleinerer Krystalle. Sehr lebhaft geht diese Umwandlung im directen Sonnenlicht vor sich; man sieht deutlich die grossen Krystalle zerfallen und die dabei entstehenden kleineren hierhin und dorthin geschleudert werden. Ferner besitzt die Substanz einen eigenthümlichen Geruch, der entfernt an Moschus erinnert. Mit Ausnahme von Alkohol und Ligroïn ist die Verbindung in den gebräuchlichen organischen Mitteln schon in der Kälte leicht löslich.

Zur Darstellung des Diacetats kocht man den Oxykörper (3 Th.) mit Essigsäureanhydrid (10 Th.) und frisch geschmolzenem Natriumacetat (2 Th.) 10 Stunden unter Rückfluss. Das Reactionsproduct, ein dunkelbraunes Oel, erstarrt unter Wasser bedeutend schwieriger, als das rohe Monoacetat, und wird mitunter auch bei mehrtägigem Stehen nur halbfest. Man giesst darauf das Wasser ab, digerirt die Masse mit Methylalkohol, bis fast Alles in Lösung gegangen ist, lässt den zurückbleibenden Schlamm absitzen, filtrirt vorsichtig ab, kocht die Lösung längere Zeit mit Thierkohle und überlässt schliesslich das Filtrat der freiwilligen Krystallisation.

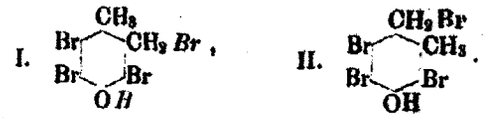
Aus Ligroïn krystallisirt die Verbindung in kleinen Nadeln und Prismen vom Schmp. 101—102°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Monoacetats. Die Ausbeuten waren wegen der schwierigen Reinigung regelmässig schlecht.

0.1708 g Sbst.: 0.2110 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_4Br_3$. Ber. Br 52.29. Gef. Br 52.58.

[1]) Beide Acetylverbindungen wurden von Hrn. W. Wolff dargestellt und analysirt.

Um die Richtigkeit der oben dem Diacetat beigelegten Constitutionsformel zu beweisen, wurde der Körper in heisser essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt. Bei dieser Reaction musste ein vierfach gebromtes o-Xylenol, das Tribrom-*m*-oxy-*o*-xylylbromid von der Formel I entstehen, d. h. ein Isomeres des von Auwers und van de Rovaart[1]) dargestellten Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylbromids, dem die Formel II zukommt:



Der Versuch bestätigte diese Erwartung, denn nachdem 3—4 Stunden Bromwasserstoff bei Wasserbadtemperatur in die Lösung eingeleitet worden war, schied sich beim Erkalten eine Substanz ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn constant bei 138—139° schmolz. Das isomere Tetrabromid schmilzt dagegen bei 173°.

0.2326 g Sbst.: 0.3972 g AgBr.

$C_8H_6OBr_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 72.66.

Der Körper bildet schöne, derbe Prismen. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich, schwer in kaltem Eisessig und Ligroïn.

Die Acetylverbindung des Körpers, dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus Methylalkohol in glänzenden, flachen Nadeln vom Schmp. 110—111°. Methyl-, Aethyl-Alkohol und Ligroïn nehmen die Substanz in der Kälte schwer auf; in den gebräuchlichen anderen Mitteln ist sie leicht löslich.

0.1744 g Sbst.: 0.2738 g AgBr.

$C_{10}H_8O_2Br_4$. Ber. Br 66.67. Gef. Br 66.82.

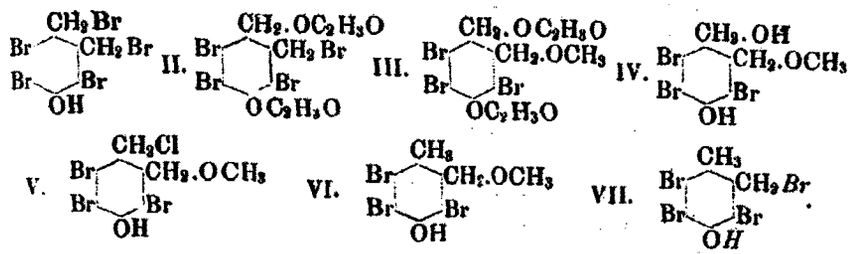
In seinem chemischen Verhalten unterscheidet sich das neue Xylenoltetrabromid durchaus von seinem Isomeren. Während dieses als Para-Phenolbromid von Alkoholen und wässrigem Aceton in der Kälte sofort in bekannter Weise verändert wird, ist die neue Verbindung gegen diese Agentien beständig. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Alkalien. Als Meta-Phenolbromid löst sich der Körper in kleinen Mengen in verdünnter Natronlauge klar auf, doch beginnt schon nach wenigen Secunden die Lösung sich zu trüben, da das Bromid in Ortho-Stellung zur CH_2Br-Gruppe ein Methyl enthält und derartige Meta-Phenolbromide von Alkalien fast augenblicklich verändert werden. Das isomere Tetrabromid wird dagegen von Alkalien nicht gelöst und nur langsam bei längerer Berührung angegriffen.

[1]) Ann. d. Chem. 302, 99.

Durch kurzes Aufkochen mit Zinkstaub und Eisessig wird das neue Bromid zum Tribrom-as.-o-xylenol reducirt; andererseits liefert es beim Erhitzen mit überschüssigem Brom im Rohr auf 110—120° das bei 149° schmelzende Pentabromid des as.-*o*-Xylenols[1]).

Wenn auch diese Beziehungen und das gesammte chemische Verhalten des neuen Bromids kaum einen Zweifel an der Richtigkeit der oben gegebenen Constitutionsformel liessen, so schien es doch wünschenswerth, durch eine Synthese der Verbindung auf anderem Wege einen weiteren Beweis für jene Formel zu erbringen, um die eigenthümliche Entstehung von Meta-Derivaten aus den Para-Oxyverbindungen ganz sicher festzustellen.

Zu diesem Zweck haben wir das neue Tetrabromid durch partielle Reduction des eben erwähnten Pentabromids hergestellt. Der Weg, welcher durch die unten stehenden Formeln bezeichnet wird, ist zwar weit, doch ist über den Verlauf der einzelnen Reactionen kein Zweifel möglich, und das Ergebniss der Versuchsreihe daher beweisend:



Das Pentabromid des *o*-Xylenols (I) wurde zunächst durch Kochen mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung in das gleichfalls bekannte Diacetat von der Formel II übergeführt. Um in diesem Körper des seitenständige Bromatom durch Methoxyl zu ersetzen, erhitzte man die Substanz mit der 8—10-fachen Menge sorgfältig entwässerten Methylalkohols 4—5 Stunden im Rohr auf 140—150°. Das Reactionsproduct stellte nach dem Verdunsten des Alkohols ein Oel dar (III), das ohne weitere Reinigung durch Digestion mit alkoholischer Natronlauge verseift wurde. Aus der alkalischen Flüssigkeit schied sich auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ein fester weisser Niederschlag aus, der abfiltrirt, auf Thon getrocknet und mehrfach aus siedendem Toluol umkrystallisirt wurde.

Diese Verbindung krystallisirt aus Toluol oder Benzol in feinen weissen Nadeln, die bei 176—178° schmelzen. Nach ihrer Darstellungsweise musste sie ein Monomethyläther des Tribromoxy-

[1]) Vergl. diese Berichte 32, S. 3016.

o-xylylenglykols von der Formel IV sein. Die analytischen Bestimmungen entsprachen dieser Voraussetzung.

0.2454 g Sbst.: 0.2428 g CO_2, 0.0536 g H_2O.
0.0634 g Sbst.: 0.0874 g AgBr.

$C_9H_9O_3Br_3$. Ber. C 26.67, H 2.22, Br 59.26.
Gef. » 26.99, » 2.43, » 58.65.

Die Ausbeute an diesem Product war sehr mässig, wahrscheinlich, weil bei der vorhergehenden Reaction der in der parständigen Seitenkette befindliche Essigsäurerest zum Theil gleichfalls gegen eine Methoxylgruppe ausgetauscht worden war.

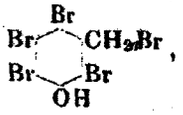
Dieser Monomethyläther wurde nunmehr in wenig Eisessig gelöst und in die Lösung unter schwachem Erwärmen ¼ Stunde Salzsäuregas eingeleitet. Nach den in den früheren Mittheilungen mehrfach besprochenen Gesetzmässigkeiten musste bei dieser Reaction das alkoholische Hydroxyl durch Chlor ersetzt werden, die Methoxylgruppe aber unangegriffen bleiben.

Das Reactionsproduct schied sich beim Einstellen der Lösung in Eiswasser in Form von kleinen, glänzenden Nadeln aus, die aus chlorwasserstoffhaltigem Eisessig umkrystallisirt wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt der Substanz bei 95°. Es ist möglich, dass der wahre Schmelzpunkt noch etwas höher liegt, denn da bei den Krystallisationen viel Substanz verloren ging, wurde von einer weiteren Reinigung und ebenso von einer Analyse Abstand genommen. Man konnte dies thun, da die Eigenschaften des Körpers zur Genüge bewiesen, dass wirklich das erwartete Chlorid von der Formel V vorlag. Die Verbindung war nämlich unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge und gab schon in der Kälte an Alkohol und wässriges Aceton augenblicklich Salzäure ab, wobei alkalilösliche Substanzen entstanden.

Zur Reduction wurde das Chlorid in Aether gelöst und nach Zusatz von etwas Salzsäure und Zink 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die ätherische Lösung hinterliess alsdann eine krystallinische Masse, die klar und ohne Veränderung in verdünnter Natronlauge löslich war, somit vermuthlich den gewünschten Methyläther des Tribrom-*m*-oxy-*o*-xylylalkohols (VI) darstellte.

Ohne weitere Reinigung löste man das Rohproduct in Eisessig und leitete bei Wasserbadtemperatur ¼ Stunde Bromwasserstoff ein. Beim Erkalten schieden sich Nadeln aus, die aus Ligroïn umkrystallisirt wurden. Die Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Tetrabromid (VII) überein, nur lag der Schmelzpunkt etwas unter 138°, da die kleine Menge zu weiteren Krystallisationen nicht ausreichte. Indessen schmolz das Gemisch beider Präparate gleichfalls gegen 138°, sodass an der Identität der Substanzen nicht zu zweifeln war.

Ein letzter Beweis für die Constitution des Tetrabromids vom Schmp. 138° wurde durch seine Ueberführung in ein fünffach gebromtes *m*-Kresol erbracht. Mit Hülfe von feuchtem Brom — über die Reaction, die in weitem Umfange anwendbar zu sein scheint, wird demnächst Näheres berichtet werden — gelang es, die Methylgruppe des Tetrabromids durch Brom zu ersetzen und somit das Tetrabrom-*m*-oxybenzylbromid,



darzustellen.

Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in seidenglänzenden Nadeln, die bei 136—137° schmelzen. Mit Ausnahme von Eisessig und Ligroïn wird sie von organischen Mitteln schon in der Kälte leicht aufgenommen.

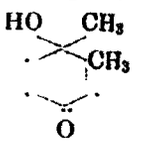
0.1818 g Sbst.: 0.3380 g AgBr.

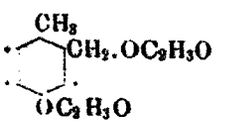
$C_7H_3OBr_5$. Ber. Br 79.52. Gef. Br 79.11.

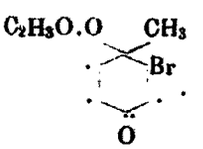
In verdünnter Natronlauge löst sich der Körper klar auf und wird erst bei langem Stehen der Lösung verändert.

Versuche, die Substanz durch kurze Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig zum Tetrabrom-*m*-kresol zu reduciren, misslangen, da regelmässig anscheinend Gemische verschieden weit reducirter Producte entstanden. Dagegen konnte ohne Schwierigkeit umgekehrt das Tetrabrom-*m*-kresol vom Schmp. 193°[1]) durch 6-stündiges Erwärmen mit Brom auf 120—130° in das beschriebene Pentabromid übergeführt werden, dessen Constitution damit sicher festgestellt ist.

Die Gesammtheit der vorstehend mitgetheilten Versuche beweist, dass Oxykörper von der Formel I durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Derivate von Meta-Phenolalkoholen (II) umgewandelt werden, während Oxykörper ohne Methyl in Metastellung zur Ketongruppe bei der gleichen Reaction nur einfache Monoacetylverbindungen (III) liefern.

I. 

II. 

III. 

II.

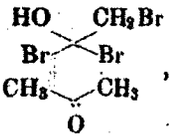
In der vorhergehenden Arbeit von Auwers und Ebner sind das Oxydationsproduct des Pseudocumenoltribromids und eine Reihe

[1]) Vergl. diese Berichte 32, S. 3041.

seiner Umwandlungsproducte beschrieben worden, namentlich die eigenthümliche Entstehung von substituirten Meta-Phenolalkoholen.

Es sollte das Verhalten des entsprechenden Mesitolderivates geprüft werden, das kein metaständiges Methyl enthält.

Diese Arbeit stiess leider gleich im Beginn auf ein grosses Hinderniss, denn trotz zahlreicher Versuche wollte es nicht gelingen, das Mesitoltribromid einigermaassen glatt in den gewünschten Oxykörper,



umzuwandeln. Man verfuhr schliesslich in der Weise, dass man das Tribromid in Portionen von je 5 g mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) unter beständigem Umschütteln über freier Flamme etwa 10 Minuten kochte. Beim Erkalten schied sich das Reactionsproduct zunächst ölig aus, erstarrte aber bei fortgesetztem Schütteln und Reiben mit einem Glasstabe bald zu einer etwas schmierigen festen Masse. Aus Eisessig konnte die Substanz dann ohne Schwierigkeiten umkrystallisirt werden.

Die Analysen ergaben, dass der erwartete Oxykörper vorlag, jedoch wurden aus 100 g Mesitoltribromid nur 13 g reiner Substanz erhalten.

0.1318 g Sbst.: 0.1362 g CO_2, 0.0312 g H_2O.
0.1860 g Sbst.: 0.2716 g AgBr.

$C_9H_9O_2Br_3$. Ber. C 27.76, H 2.31, Br 61.70.
Gef. » 28.18, » 2.63, » 62.13.

Die Verbindung krystallisirt in schönen Prismen vom Schmp. 145—146°. In Aether, Methyl-, Aethyl-Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, mässig in Benzol, schwer in Ligroïn. Von kaltem wässrigem Alkali wird sie nicht aufgenommen.

Die Acetylverbindung des Körpers wird durch Digestion mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade gewonnen. Die beim Verdunsten des Acetylchlorids hinterbleibenden Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

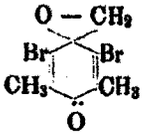
Glänzende Prismen vom Schmp. 126—127°. Löslichkeit ähnlich wie die des Oxykörpers.

0.1654 g Sbst.: 0.2174 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_3Br_3$. Ber. Br 55.68. Gef. Br 55.93.

Wie dem entsprechenden Pseudocumenolderivat lässt sich dem Oxykörper durch vorsichtige Behandlung mit Alkali ein Molekül

Bromwasserstoff entziehen, wobei ein Körper entsteht, der nach Zincke als Oxyd von der Formel



aufzufassen ist.

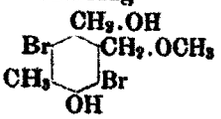
Zu seiner Darstellung löst man den Oxykörper in wenig Methylalkohol und tropft Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu. Nach einigen Minuten scheidet sich das Oxyd ab und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Der Körper krystallisirt in derben Nadeln und schmilzt bei 118—119°. Er ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, mässig in Eisessig, Methyl- und Aethyl-Alkohol, ziemlich schwer in Ligroïn.

0.2146 g Sbst.: 0.2606 g AgBr.

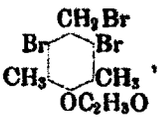
$C_9H_8O_2Br_2$. Ber. Br 51.94. Gef. Br 51.68.

Wenn der Oxykörper oder das Oxyd mit überschüssigem Alkali in methylalkoholischer Lösung stehen blieben, so fielen beim Ansäuern amorphe Substanzen aus, die nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Unter den gleichen Bedingungen gehen dagegen die entsprechenden Pseudocumenolderivate unter Aufnahme von Methylalkohol sehr glatt in die Verbindung



über.

Auch gegen Acetylbromid verhält sich das Oxyd abweichend. Das isomere Pseudocumenolderivat addirt bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme ein Molekül Acetylbromid und liefert ein Product, dessen Constitution noch unbekannt ist. Aus dem eben beschriebenen Oxyd entsteht dagegen, mag man es auf dem Wasserbade mit Acetylbromid digeriren oder in der Kälte mit diesem Agens stehen lassen, kein Additionsproduct, sondern die bekannte Acetylverbindung des

Dibrom-*p*-oxymesitylbromids,  ,

vom Schmp. 150° [1]).

Das aus dem Oxyd erhaltene Product stimmte mit einem auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten Vergleichspräparat im Schmelz-

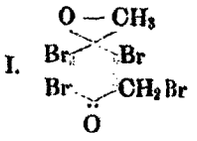
[1]) Ann. d. Chem. 302, 87.

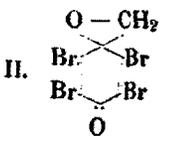
punkt und sonstigen Eigenschaften überein; auch schmolz das Gemisch beider Präparate bei der gleichen Temperatur. Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde ausserdem das fragliche Product vollständig analysirt.

0.1656 g Sbst.: 0.1934 g CO_2, 0.0420 g H_2O.
0.0569 g Sbst.: 0.0774 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2Br_3$. Ber. C 31.81, H 2.65, Br 57.73.
Gef. » 31.85, » 2.82, » 57.88.

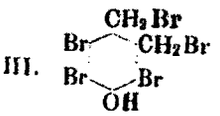
Bei dem hohen Preise des Mesitols und den schlechten Ausbeuten an Oxykörper war es nicht möglich, diese Versuche weiter auszudehnen. Es muss daher dahin gestellt bleiben, ob es nicht unter anderen Bedingungen doch vielleicht möglich ist, an das Oxyd Acetylbromid und ebenso Methylalkohol anzulagern. Das Letztere ist freilich wegen der fehlenden metaständigen Methylgruppe ziemlich unwahrscheinlich, dagegen ist für die Anlagerung von Acetylbromid ein solches Methyl nicht nöthig, da nach den Versuchen von Zincke[1]) beispielsweise auch das auf Umwegen aus dem Pentabromid des *as.m*-Xylenols erhaltene Oxyd (I) Acetylbromid addirt. Dagegen vereinigt sich das Oxyd von der Formel (II) nach den Angaben desselben Forschers nicht mit Acetylbromid.

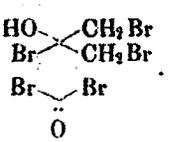




Dass die Bildung der eigenthümlichen Oxyde von der Anwesenheit einer metaständigen Methylgruppe unabhängig ist, geht schon aus zahlreichen Beobachtungen von Zincke hervor und wird durch die oben mitgetheilten Versuche von Neuem bestätigt.

Im Gegensatz zu dem Mesitoltribromid lässt sich das Pentabromid des as. o-Xylenols (III) sehr leicht in den zugehörigen Oxykörper[2]) (IV) überführen:





Man erhitzt das Bromid unter fortgesetztem Schütteln mit concentrirter Salpetersäure — auf 1 g Bromid 3 ccm Säure — über freier Flamme, bis die Entwickelung von Stickoxyden nur noch gering ist und die Abscheidung von Krystallen aus der anfangs klaren, dunkelrothen Flüssigkeit nicht mehr zunimmt. Durchschnittlich nimmt die

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 177.
[2]) Diese Verbindung wurde von Hrn. W. Wolff dargestellt.

Reaction 10 Minuten in Anspruch. Der anfangs klumpige, gelbrothe Niederschlag wird beim Trocknen auf Thon körnig und kann dann aus Eisessig umkrystallisirt werden.

Der Oxykörper bildet schöne, glänzende, monokline Prismen und schmilzt bei 188—190°. Er löst sich in der Wärme mässig leicht in Alkohol, Eisessig und Xylol, bedeutend schwerer in Benzol.

0.2252 g Sbst.: 0.1504 g CO_2, 0.0260 g H_2O.

0.2390 g Sbst.: 0.4228 » AgBr.

$C_8H_5O_2Br_3$. Ber. C 18.01, H 0.94, Br 75.04.

Gef. » 18.22, » 1.28, » 75.26.

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man das Pentabromid mit verdünnter Salpetersäure — 1 : 10, oder noch stärker verdünnt — einige Zeit gelinde auf dem Wasserbad digerirt. Diese Thatsache ist insofern bemerkenswerth, als die meisten Phenolbromide, so z. B. das isomere Pentabromid des as. *m*-Xylenols, unter diesen Bedingungen nicht die hier besprochenen Oxykörper, sondern echte Chinone liefern.

Die Acetylverbindung des Oxykörpers wird in üblicher Weise durch Digestion mit Acetylchlorid gewonnen und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in hübschen Krystallen aus, die aus Eisessig umkrystallisirt werden.

Derbe Prismen vom Schmp. 145—146°. Leicht löslich in Chloroform, mässig in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn.

0.1592 g Sbst.: 0.1197 g CO_2, 0.0214 g H_2O.

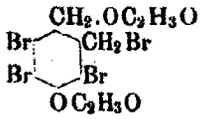
0.2478 g Sbst.: 0.4035 g AgBr.

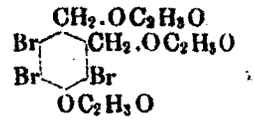
$C_{10}H_7O_3Br_3$. Ber. C 20.87, H 1.22, Br 69.56.

Gef. » 20.50, » 1.49, » 69.28.

Eine glatte Umwandlung des Oxykörpers durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das zugehörige Oxyd konnte nicht erzielt werden. Alkoholisches Alkali wirkte allerdings auf den Oxykörper ein, indessen schien regelmässig das Bromatom der metaständigen Seitenkette in Mitleidenschaft gezogen zu werden, sodass Gemische entstanden, aus denen kein einheitliches Product von constantem Schmelzpunkt isolirt werden konnte.

Gegen Essigsäureanhydrid verhält sich der Oxykörper ebenso wie das Oxydationsproduct des Pseudocumenoltribromids, denn durch 8-stündiges Kochen mit dem Anhydrid wurde die Substanz in die bekannte Diacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins von der Formel I umgewandelt. Fügte man dem Anhydrid Natriumacetat hinzu, so entstand statt dessen die Triacetylverbindung II:

I. 

II. 

Beide Substanzen besassen den richtigen Schmelzpunkt, 114—116° und 133—134°, erniedrigten, mit Vergleichspräparaten zusammengemischt, deren Schmelzpunkt nicht und stimmten auch in allen übrigen Eigenschaften mit diesen überein.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

511. A. Wohl: Ueberführung von Nitrobenzol in *o*-Nitrophenol durch Kalihydrat.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung v. 23. October; eingegangen am 16. November).

Das Nitrobenzol gilt als ausserordentlich beständig gegen alle nicht reducirend wirkenden Agentien; es wird, soweit bisher bekannt, weder von concentrirten Säuren, noch von concentrirten Alkalien bei mittleren Temperaturen angegriffen, kann über Kalk oder Stücken festen Alkalihydrates destillirt werden und erst bei hohem Erhitzen damit tritt Zerstörung ein.

Unter diesen Umständen war ich überrascht, zu finden, dass Nitrobenzol mit festem Kalihydrat langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und momentan bei gelindem Erwärmen reagirt, wenn nur das Alkali fein vertheilt ist. Dabei entsteht als Hauptproduct *o*-Nitrophenolkalium und zwar je nach den Arbeitsbedingungen in einer Ausbeute von 33—50 pCt. der Theorie auf das in Reaction getretene Nitrobenzol. Daneben lassen sich geringe Mengen *p*-Nitrophenol nachweisen; was aus dem Rest des Nitrobenzols geworden ist, hat sich bisher mit Sicherheit nicht feststellen lassen.

Da die Untersuchung nach dieser Richtung hin noch nicht abgeschlossen ist, so würde ich mit der Veröffentlichung durch den Druck gewartet haben, wenn nicht inzwischen Heft 15 dieser Berichte (S. 2911) eine Mittheilung von Hr. Julius Schmidt gebracht hätte, die in Beziehung zu diesen Versuchen steht. Wie Hr. Schmidt gefunden hat, entsteht bei der Reduction von Nitrobenzol mit Natrium Dinatriumphenylhydroxylamin, gemengt mit Natriumoxyd, und dieses Gemenge oxydirt sich durch trockne Luft zu *o*-Nitrophenolnatrium. »In welcher Weise diese merkwürdige Oxydation vor sich geht«, bemerkt der Verfasser, »dürfte experimentell schwer festzustellen sein.« Der Nachweis, dass sich *o*-Nitrophenol in etwa gleicher Ausbeute wie aus Dinatriumphenylhydroxylamin mit Luft auch direct aus Nitrobenzol und Kalihydrat bildet, macht es überaus wahrscheinlich, dass bei der oben erwähnten Oxydation zunächst ein Gemenge

oder eine Verbindung von Nitrobenzol mit Aetznatron als Zwischenproduct auftritt.

Für die Umsetzung des Nitrobenzols durch Alkali ist es wesentlich, das Letztere möglichst trocken anzuwenden. Mischt man in einer Reibschale 100 g fein gepulvertes und rasch gesiebtes Kalihydrat mit 20 ccm Nitrobenzol, so wird dieses aufgesaugt und ein gelbes, fast trocken erscheinendes Pulver erhalten. Wasser oder Ligroïn scheidet daraus das Nitrobenzol unverändert wieder ab. Lässt man das Gemenge in einem geschlossenen Glase stehen, so beginnt es nach einigen Stunden sich tief roth zu färben und diese Färbung nimmt im Verlauf einiger Tage zu, um so schneller, je höher die Lufttemperatur und je trockner und feiner vertheilt das Kalihydrat ist. Augenblicklich beginnt die gleiche Umwandlung beim Erwärmen auf 60—70° und ist dann nach etwa zweistündiger Digestion beendigt. Die Masse wird in Wasser gelöst und zunächst das unverbrauchte Nitrobenzol, dann nach dem Ansäuern das gebildete *o*-Nitrophenol mit Wasserdampf abgeblasen.

Die rothe Färbung der Masse ist die des wasserfreien *o*-Nitrophenolkaliums; da das Salz in concentrirter Kalilauge fast unlöslich ist, kann man dasselbe auch direct erhalten durch Anrühren des Reactionsproductes mit wenig Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol.

Die Reaction verläuft unter beträchtlicher Wärmeentbindung; wenn die Schicht des Gemenges zu dick ist, um eine genügende Abführung zu ermöglichen, so steigt die Temperatur im Innern rasch, und es beginnt eine weitergehende Zersetzung, die sich zunächst durch das Schwarzwerden einzelner Stellen und Ammoniakentwickelung bemerkbar macht. Wird von Anfang an auf 90—100° erwärmt, so kann sich die Reaction so schnell steigern, dass die Masse unter Entflammung und Verkohlung herausgeschleudert wird. Dagegen verläuft die Umsetzung vollständig ruhig, wenn man die oben angegebenen Mengen auf etwa 3 Reagensgläser vertheilt und diese mit dem Wasserbade auf 60—70° erwärmt. Wird diese Temperatur nicht überstiegen, so werden von den angewendeten 20 ccm Nitrobenzol 11 ccm zurückerhalten. Die verbrauchten 9 ccm liefern 5 g *o*-Nitrophenol = 45 pCt. der Theorie. Um alles Nitrobenzol umzusetzen, muss die Temperatur hinterher noch bis etwa 95° erhöht und eine Stunde dabei erhalten werden, was gegen Ende der Operation unbedenklich ist. So werden aus 20 ccm Nitrobenzol 9 g *o*-Nitrophenol erhalten oder auf verbrauchtes Nitrobenzol 33 pCt.

Ueber den Reactionsverlauf bei der Bildung des *o*-Nitrophenols sei noch bemerkt, dass Oxydation durch den Luftsauerstoff ausgeschlossen ist, da die Reaction auch im Wasserstoffstrom, bezw. mit einer Ligroïnlösung von Nitrobenzol vor sich geht, und dass ferner keine

der bekannten Reductionsproducte des Nitrobenzols, also weder Anilin noch Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol, Azoxy-, Azo- oder Hydrazo-Benzol irgendwie nachzuweisen sind.

Ich hoffe, bald über die Fortsetzung der Untersuchung berichten zu können, die auch auf andere Nitroverbindungen ausgedehnt werden soll.

---

512. A. Wohl und C. Neuberg: Ueber saure Ester der Borsäure.

[Mittheilung aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November.)

Von sauren Estern der Borsäure ist nur das Baryumsalz einer Mannitborsäure[1]) beschrieben, das sich aus der Schmelze von Mannit mit Borsäure isoliren lässt und von Wasser leicht in die Componenten zerlegt wird.

Auf den sonst üblichen Wegen, durch Einwirkung von Bortrichlorid auf Alkohole oder von Boraten auf Alkylhaloïde entstehen, soweit bisher bekannt, stets und ausschliesslich normale Ester.

Bei Gelegenheit der kürzlich beschriebenen Darstellung des Akroleïns[2]) aus Glycerin mittels Borsäure haben wir, um die Zwischenproducte der Reaction näher kennen zu lernen, versucht, eine Glycerinverbindung zu gewinnen, die der Mannitborsäure entspricht.

Zu diesem Zweck wurde Borsäureanhydrid oder auch Borsäure nach wechselnden Mengenverhältnissen in heissem Glycerin gelöst und die Masse nach längerem oder kürzerem Erhitzen sich selbst überlassen. Sobald noch etwas Wasser zugegen war oder zugesetzt wurde, trat Krystallisation ein. Die abgeschiedenen Krystalle gaben nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aceton beim Erhitzen den Geruch des Acroleïns, bestanden aber doch zum grössten Theil aus nicht organisch gebundener Borsäure, denn es wurde bei der Analyse nur etwa 3 pCt. Kohlenstoff gefunden. Ebensowenig gelang es, als das Reactionsproduct mit absolutem Alkohol oder Natriumäthylat oder concentrirter Potaschelösung aufgenommen wurde, aus den neutralen Lösungen durch Krystallisation oder Fällung ein glycerinborsaures Salz zu erhalten. Es scheint demnach, dass sich aus Borsäure und Glycerin ein Gemenge der verschiedenen möglichen Ester bildet, die sich gegenseitig an der Krystallisation hindern und bei Wasserzusatz sämmtlich verseift werden.

Dies steht in Uebereinstimmung mit der bekannten und für die Titration der Borsäure wichtigen Thatsache, dass dieselbe in alko-

[1]) Bl. 29, 363 (1878). [2]) Diese Berichte 32, 1352.

holischer Lösung durch Glycerin in eine starke einbasische Säure verwandelt wird, die bei zunehmender Verdünnung mit Wasser ihre Acidität wieder mehr und mehr verliert.

Unter diesen Umständen entbehrt es nicht des Interesses, dass man auf anderem Wege zu durchaus beständigen und wohlcharakterisirten Salzen der Glycerinborsäure und verwandten Verbindungen gelangen kann.

Das Diäthylacetal des Glycerinaldehyds[1]), $HO.CH_2.CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$, wird durch Kochen des Oxychlorpropionacetals, $HO.CH_2.CHCl.CH(OC_2H_5)_2$, mit wässriger Kaliumcarbonatlösung erhalten. Das Oxychlorpropionacetal selbst entsteht durch Anlagerung von unterchloriger Säure, d. h. Borsäure und Chlorkalk in wässriger Lösung, an das Acroleïnacetal, $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$, es wird der Lösung durch Ausäthern entzogen. Versucht man nun, das Glycerinaldehydacetal direct aus der noch borsaures Calcium enthaltenden Lösung durch Kochen mit Pottasche darzustellen, so nimmt beim Ausäthern der Aether das Kaliumsalz einer organischen Borverbindung auf. Dasselbe bleibt nach dem Abdampfen des Aethers als reinweisse Krystallmasse zurück und giebt nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser bei der Analyse auf die Formel $C_{14}H_{30}O_9BK$ stimmende Zahlen; es ist offenbar gebildet nach der Gleichung

$$KO.C<\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + 2ClHC<\begin{matrix}CH_2.OH\\CH(OC_2H_5)_2\end{matrix} = 2KCl + KO.B\left[O.HC<\begin{matrix}CH_2.OH\\CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}\right]_2.$$

0.1810 g Sbst.: 0.2827 g CO_2, 0.1271 g H_2O.
0.2003 g Sbst.: 0.3125 g CO_2, 0.1410 g H_2O.
0.2477 g Sbst.[2]): 0.0584 g K_2SO_4.
0.4980 g Sbst.[3]): 0.0515 g K, 0.0906 g $B(OH)_3$.

$C_{14}H_{30}O_9BK$. Ber. C 42.86, H 7.65, K 9.95, B 2.81.
Gef. » 42.50, 42.55, » 7.80, 7.82, » 9.65, 10.34, » 3.23.

Die Substanz, die, wie erwähnt, einer wässrigen Lösung durch Aether entzogen wird, löst sich, einmal abgeschieden, nur schwer in

[1]) Diese Berichte **31**, 1799.

[2]) Die Substanz wurde zur Entfernung des Bors wiederholt mit Fluorammonium und concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel abgeraucht und schliesslich unter Zugabe kleiner Mengen Ammoniumcarbonat bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

[3]) Diese Werthe für Kalium und Bor wurden nach der von Capaux (Compt. rend. de l'acad. des sciences **127**, 756—759) angegebenen titrimetrischen Methode folgendermaassen bestimmt. 0.4980 g Kaliumsalz wurden mit einer zur Bindung des wahrscheinlich vorhandenen Bors als neutrales Borat [$B(OK)_3$] nöthigen Menge $^1/_5$-normal-Kalilauge versetzt und zwar mit 15 ccm. Dann wurde in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und geglüht, und in dem mit 5 ccm Wasser aufgenommenen Rückstand das Kali mit Helianthin

wasserfreiem Aether, leichter in wasserhaltigem. Ausser in Wasser ist sie auch in Methyl- und Aethyl-Alkohol beträchtlich löslich, schwerer in Amylalkohol und garnicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Ligroïn, Benzol und Homologen. Der Schmelzpunkt des Kaliumsalzes liegt oberhalb 320°. Die wässrige Lösung giebt mit den Salzen der Schwermetalle Fällungen, die sich verhalten wie die entsprechenden Borate. Dagegen wird die Lösung, im Gegensatz zur Borsäure, durch Erdalkalien oder Magnesiumsalze nicht gefällt.

Die Existenz dieses Borsäure-di-oxypropionacetalesters liess vermuthen, dass man zu einem ähnlich constituirten Borsäurediglycerinester von einer dem Chloroxypropionacetal entsprechenden Halogenverbindung des Glycerins, also einem der Chlorhydrine, aus gelangen könne. In der That gelang dieses mit dem β-Bromhydrin, $CH_2(OH).CHBr.CH_2.OH$[1]). Diese Verbindung wurde folgendermaassen gewonnen.

Zu 58 g Allylalkohol wurde unterbromige Säure, d. i. $CaOBr_2$[2]) und Borsäure, im mässigen Ueberschuss gesetzt und das Gemenge in

---

durch $^1/_5$ n-Schwefelsäure bestimmt, ohne von den vorhandenen Kohlespuren abzufiltriren:

Verbraucht $^1/_5$ n-H_2SO_4	21.6 ccm
Zur abgewogenen Substanz zuvor gefügt $^1/_5$ n-KOH	15.0 »
also vom Alkali der Substanz verbraucht	6.6 ccm = 0.0515 g K.

Zu der jetzt ca. 27 ccm betragenden Flüssigkeit wurde nun das doppelte Volumen alkoholischer Glycerinlösung (2 Vol. Glycerin von 30° und 1 Vol. Alkohol von 95 pCt.) gesetzt und unter Anwendung von Phenolphtalein mit $^1/_4$ n-Natronlauge auf Borsäure titrirt. Verbraucht $^1/_4$ n-NaOH 6 ccm.

Zum Vergleich wurden nun 0.4997 g reiner Borsäure in 33 ccm Wasser gelöst, einer Flüssigkeitsmenge, die dem bei der vorausgegangenen Operation erhaltenen Gesammtvolumen von Alkali, Säure und Wasser gleich ist, und nach Zusatz von ebenfalls 54 ccm der erwähnten alkoholischen Glycerinlösung bei Gegenwart von Phenolphtalein mit $^1/_4$ n-NaOH titrirt. Verbraucht $^1/_4$ n-NaOH 32 ccm, d. h. 1 ccm $^1/_4$ NaOH = 0.0156 g H_3BO_3. Nun ist nach Capaux in Rechnung zu setzen 32 ccm $^1/_4$ n-NaOH = 0.4997 — 0.0156 = 0.4841 g H_3BO_3, also 1 ccm $^1/_4$ n-NaOH = 0.0151 g H_3BO_3.

Aus dem Verhältniss der in beiden Fällen verbrauchten Mengen von $^1/_4$ n-NaOH ergiebt sich für das angewandte Kaliumsalz ein Gehalt an H_3BO_3 von 0.0906 g = d. i. 0.0161 g B.

[1]) Die Bromverbindung wurde gewählt, da die entsprechende Chlorverbindung schwieriger erhältlich ist. Dieselbe Beobachtung ist inzwischen auch von Wladimir Mokiewsky (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 885—900 u. Ch. C. 99, I, 591) bei der Addition von HOCl und HOBr an Isopren (C_5H_8) gemacht worden, wo gleichfalls die Bildung des Dibrombydrins, $C_5H_8Br_2(OH)_2$, schneller und reichlicher erfolgt, als die des Dichlorhydrins, $C_5H_8Cl_2(OH)_2$.

[2]) Der Bromkalk wurde durch Einleiten von Bromdämpfen in kalt gehaltene Kalkmilch und Entfernung des überschüssigen Halogens durch einen Luftstrom bereitet.

einer verschlossenen Flasche 5 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde es, trotz des noch vorhanden starken Allylgeruches, ausgeäthert. Aus dem nach Abdestilliren des Aethers verbleibenden Rückstand schieden sich nach Abdestilliren der bis 120° übergehenden Flüssigkeit weisse Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unscharf zwischen 227 und 230° schmolzen.

0.3220 g Sbst.: 0.3888 g AgBr.

$C_3H_7O_2Br$. Ber. Br 51.55. Gef. Br 51.30.

Die Ausbeute, die nur 4 g betrug, konnte weder durch kürzere oder längere Einwirkung, noch durch Vermehrung der unterbromigen Säure erhöht werden.

3.1 g des beschriebenen β-Bromhydrins wurden mit 2.1 g Kaliumcarbonat und 0.7 g Borsäure in 50 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis eine ausgeätherte Probe durch rauchende Salpetersäure und Silbernitrat nur noch eine schwache Trübung ergab und sich die Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$4(CH_2 . OH)_2 . CHBr + 3K_2CO_3 + 2B(OH)_3 = 4KBr + 3CO_2 + 3H_2O + 2\begin{matrix}(CH_2 . OH)_2 . CH . O\\(CH_2 . OH)_2 . CH . O\end{matrix}>B . OK$$

vollzogen hatte. Nun wurde die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nahm ein Kaliumsalz auf, für welches die Analyse nach der Reinigung folgende Zahlen ergab:

0.2101 g Sbst.: 0.2218 g CO_2, 0.1094 g H_2O.

0.2288 g Sbst.: 0.0720 g K_2SO_4.

$C_6H_{11}O_7BK$. Ber. C 29.03, H 4.65, K 15.73.

Gef. » 28.80, » 5.79, » 16.08.

Für einen weiteren Versuch nach dieser Richtung wurde vom Allyläthyläther ausgegangen, welcher durch Einwirkung von Bromäthyl auf Natriumallylat dargestellt wurde. An die reine Verbindung, $CH_2 : CH . CH_2 . O . C_2H_5$, wurde in der beim β Bromhydrin beschriebenen Weise unterbromige Säure angelagert. Die nur in geringer Menge isolirte Verbindung

β-Bromhydrin-α-äthyläther, $CH_2(OH).CHBr . CH_2 . O . C_2H_5$,

wurde dann, wie vorher angegeben, mit Kaliumcarbonat und Borsäure gekocht. Aus dem Reactionsproduct konnte mit Aether wenig Kaliumsalz ausgezogen werden, dessen Menge zu einer quantitativen Bestimmung nicht ausreichte, qualitativ aber K, C und B unzweideutig erkennen liess. Dagegen wurde nicht eine Spur eines ätherlöslichen und borhaltigen Kaliumsalzes erhalten, als primäre Haloïdderivate, Bromäthyl, Benzylchlorid oder α-Chlorhydrin, $HO . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . Cl$, der Reaction unterworfen wurden; ebensowenig liess sich die Umsetzung mit den einfachen secundären Haloïdverbindungen (Isopropylchlorid und Isopropylbromid) erzielen.

Da die Bildung saurer Borsäureester demnach nur mit β-Halogenhydrinen des Glycerins eintritt, wird für das von dem Einen von uns dargestellte Oxychlorpropionacetal[1]) die Formel $CH_2(OH).CHCl.CH(OC_2H_5)_2$ wahrscheinlich, während seine Bildung aus dem Acroleïnacetal, $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$, auch die Möglichkeit der isomeren Form, $CH_2Cl.CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$, offen liess.

Im Gegensatz zu den schon länger bekannten neutralen Estern der Borsäure, die durch Wasser leicht verseift werden, besitzen die beschriebenen Salze der sauren Borsäureester eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Wasser; die Löslichkeit ihrer Kaliumsalze in Aether findet sich in der aliphatischen Reihe sonst wohl nur bei der Glycerinphosphorsäure.

---

513. Roland Scholl: Constitution und synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. I. Mittheilung: Die directe Aldoximirung des Benzols.

(Eingegangen am 30. November.)

Es giebt wenig organische Verbindungen, die wie das Knallquecksilber so früh aus der Werkstatt des Chemikers hervorgegangen sind und doch den Angriffen der wissenschaftlichen Forschung so lange und erfolgreich Widerstand geleistet haben. Der Grund für diese Erscheinung liegt zum Theil in dem Respecte, in den sich dieser »so gefährliche« Körper zu setzen verstand, zum grösseren Theile aber wohl in seiner grossen Neigung, sich bei Umsetzungen gewissermaassen ein beständigeres Dasein zu erringen und in Verbindungen überzugehen, welche die ursprüngliche Gruppirung der Bestandtheile nicht mehr erkennen lassen.

Die erste eigentliche Structurformel für Knallquecksilber wurde 1856 von Kekulé[2]) aufgestellt, der die Knallsäure als Nitroacetonitril ansprach. Diese Formel ist der beste Ausdruck für die Thatsachen gewesen, bis 1883 fast gleichzeitig Ehrenberg und Carstanjen[3]), sowie Steiner[4]) die wichtige Beobachtung machten, dass bei der Spaltung des Knallquecksilbers durch Salzsäure der gesammte Stickstoff als Hydroxylamin austrete, was als einwandfreier Beweis gegen die Kekulé'sche und dieser nahestehende Formeln betrachtet werden

[1]) A. Wohl, Diese Berichte 31, 1799.
[2]) Ann. d. Chem. 101, 200.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 232 u. 30, 38.
[4]) Diese Berichte 16, 1484 u. 2420.

musste. Steiner setzte an ihre Stelle die Formel des Dioximidoäthylens, C(NOH) : C(NOH), die sich vor allen übrigen Auffassungen, welche dieser Reaction gleichfalls Rechnung trugen, Geltung zu verschaffen vermochte.

Die Bildung eines Körpers mit doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome bei der Oxydation einer gesättigten Verbindung, des Aethylalkohols, hatte aber etwas Auffälliges und gab mir im Verein mit der Thatsache, dass viele Zersetzungen der Knallsäure unter Bildung monocarbonidischer Spaltstücke verlaufen, Veranlassung, auf die Möglichkeit hinzuweisen, dass die Knallsäure das Oxim des Kohlenoxyds, Carbyloxim, C : N . OH, sei[1]). Diese Auffassung ist später von Nef[2]) aufgenommen und eingehend begründet worden. Nef hat den bekannten Thatsachen einige neue hinzugefügt, die als werthvolle Argumente zu Gunsten dieser neuen Formel gelten mussten. Er hat gezeigt, dass Nitromethanquecksilber beim Stehen zum Theil in Knallquecksilber übergeht:

$$CH_2 : N\begin{matrix}O\\<\\O\end{matrix}Hg \longrightarrow H_2O + C : N . Ohg$$

Er hat ferner sehr wahrscheinlich gemacht, dass das von mir aufgefundene, höchst zersetzliche und für ein Oximchlorhydrat gehaltene, erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate[3]) Monochlorformaldoxim, $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}>C : N . OH$ sei.

Die Knallsäure stellte sich also nun als Carbyloxim, C : N . OH, der Blausäure als Carbylamin C : NH, an die Seite und ein von Nef durchgeführter Vergleich der Eigenschaften der Salze beider Säuren hat sehr wesentlich zur Stütze der Carbyloximformel beigetragen.

Aber auch jetzt war das für eine sichere Constitutionserkenntniss vorhandene Bedürfniss nach einer Reaction, die uns erlaubt hätte, die Elemente der Knallsäure, ohne ihre Gruppirung anzutasten, in neue und doch zugleich beständige Verbindungen überzuführen, noch nicht befriedigt. Die Erfüllung dieses Wunsches ist mir durch die schon so vielerprobte und doch noch so räthselhafte condensirende Wirkung des Aluminiumchlorids ermöglicht worden. Es hat sich gezeigt, dass Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther durch gleichzeitige Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid in aromatische Aldoxime übergeführt werden können:

$$C_6H_6 + C : N . OH \longrightarrow C_6H_5 . CH : N . OH.$$

Aber während man bisher die grösste Reinheit des Aluminiumchlorids mit Recht als Vorbedingung für den erfolgreichen Verlauf der mit seiner Hülfe ausgeführten Reactionen betrachtete, hat sich bei der neuen Synthese das gerade Gegentheil herausgestellt.

---

[1]) Diese Berichte 23, 3506. [2]) Ann. d. Chem. 280, 303.
[3]) Diese Berichte 27, 2816.

Bringt man Benzol mit Knallquecksilber und frisch bereitetem Aluminiumchlorid zur Reaction, so entsteht zwar unter Anderem auch Benzaldoxim, aber in so geringer Menge, dass an eine Verwerthung der Reaction für synthetische Zwecke nicht gedacht werden könnte. Als an Stelle des selbst bereiteten Aluminiumchlorids ein käufliches benutzt wurde, ging die Aldoxim-Ausbeute plötzlich in die Höhe, sank aber in unerklärlicher Weise ebenso rasch wieder, als die Versuche mit einer neuen Sendung käuflichen Chlorids aus derselben Quelle fortgesetzt wurden. Nach langem Hin- und Hertasten glaubte ich die Beobachtung gemacht zu haben, dass die Ausbeuten an Benzaldoxim in einem merkwürdigen Zusammenhang mit der Witterung ständen, indem bei schönem trocknem Wetter schlechte, bei schlechtem feuchtem Wetter aber gute Ausbeuten erhalten werden konnten.

Um diese Einflüsse, die nur in der Feuchtigkeit der Luft ihre Ursache haben konnten, näher zu studiren, benutzte ich Mörserkappen aus Gummi, welche den Mörser luftdicht umschlossen und in der Mitte eine enge Kreisöffnung zur Einführung der Keule hatten[1]). Das Aluminiumchlorid konnte mit ihrer Hülfe bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit beliebig lange zerrieben werden. Es zeigte sich nun in der That, dass trocken gepulvertes Aluminiumchlorid minimale, an offener Luft gepulvertes dagegen gute Ausbeuten an Benzaldoxim lieferte, und es war leicht, das Mindestmaass an Zeit festzustellen, welches auch bei trocknem Wetter nöthig war, um dem Aluminiumchlorid während des Pulverisirens die für die Reaction nöthige Feuchtigkeit zukommen zu lassen. Das so ausgebildete, aber etwas unbequeme Verfahren wurde später dahin abgeändert, dass dem sublimirten Chlorid eine bestimmte Menge krystallisirten Chlorides, $AlCl_3 . 6H_2O$, beigemengt und ihm auf diese Weise die nöthige Wassermenge zugeführt wurde.

Aber auch das so präparirte Gemisch lieferte noch nicht die früher mit einem käuflichen Producte erhaltenen Maximalausbeuten. Ist Aluminiumchlorid längere Zeit feuchter Luft zugänglich, so überzieht es sich mit einer Kruste, die wohl zum Theil aus Aluminiumhydrat besteht. Um zu prüfen, ob Letzteres, das dem käuflichen Chlorid stets anhaftet, für den Reactionsverlauf von Bedeutung sei, wurde das Gemisch von sublimirtem und krystallwasserhaltigem Chlorid mit reinem, durch Erhitzen auf 130° getrocknetem Aluminiumhydrat vermengt. Der Versuch hatte den gewünschten Erfolg, die Aldoximausbeute ging wiederum bedeutend in die Höhe. Durch systematische

[1]) Diese Mörserkappen aus Patentgummi, für die verschiedensten Zwecke mit ausgezeichnetem Erfolge verwerthbar, können in verschiedenen Grössen von der Sächs. Gummi- und Guttaperchawaaren-Fabrik H. Schwieder in Dresden bezogen werden.

Versuche über das beste Mischungsverhältniss der drei Aluminiumpräparate konnte die Aldoximausbeute selbst bei dem im Vergleich mit den Homologen und den Phenoläthern reactionsträgeren Benzol schliesslich auf etwa 65—70 pCt. der Theorie gebracht werden.

Was für eine Bedeutung dem zugeführten Wasser zukommt, konnte zwar noch nicht in der Ursache, aber in der Wirkung ausser Zweifel gestellt werden. Wird die Reaction ohne Wasser durchgeführt, dann tritt die Menge des Benzaldoxims sehr zurück und an seiner Stelle erhält man Benzonitril. Die Ursache der günstigen Wirkung des Aluminiumhydrats dürfte eine rein mechanische sein, indem es beim Zerreiben des Gemisches sich zwischen die kleinsten Theilchen einbettet, dadurch ein Klumpigwerden der Mischung verhindert und die für die Einwirkung zweier fester Körper, des Knallquecksilbers und Aluminiumchlorids, vortheilhafte, denkbar feinste Vertheilung ermöglicht. Es dürfte wenig bekannt sein, dass sich die Technik längst eines ähnlichen Kunstgriffes bedient, indem sie bei der Darstellung des Tertiärbutyltoluols für künstlichen Moschus, offenbar aus demselben Grunde, fein gepulverten, trocknen Quarzsand benutzt.

Das in der Reaction entstehende Benzaldoxim ist das β- oder Synbenzaldoxim vom Schmp. 128—130° und wird sofort in reiner Form in seidenglänzenden Kryställchen erhalten. Daneben entstehen wechselnde Mengen von Benzonitril, Benzaldehyd und Benzamid, deren Trennung und Reindarstellung keine Schwierigkeiten bereitet. Ihre genetischen Beziehungen zur Knallsäure bezw. zum Benzaldoxim sind noch nicht völlig aufgeklärt. Der Benzaldehyd tritt als Spaltproduct des Benzaldoxims auf. Das wäre auch die einfachste Annahme für die Entstehung des Benzonitrils. Diese Möglichkeit wird aber, wie noch auseinander zu setzen ist, durch besondere Versuche ausgeschlossen, aus denen hervorgeht, dass Benzonitril ein selbstständiges Einwirkungsproduct darstellt, wahrscheinlich entstanden durch die Zwischenbildung von Chlorcyan. Das Benzamid könnte sowohl als Product der Beckmann'schen Umlagerung des Synbenzaldoxims als auch der partiellen Verseifung des Benzonitrils entstanden sein. Eine entscheidende Antwort in dieser Frage kann heute noch nicht gegeben werden.

Die neue Reaction ist nicht allein durch die originelle Beschaffenheit der anzuwendenden Mischung höchst merkwürdig, sondern auch dadurch, dass es von grösster Bedeutung ist, in welcher Reihenfolge die wirksamen Reagentien zur Anwendung gelangen. Die Aldoxim-Synthese gelingt nur dann, wenn man in dem Benzolkohlenwasserstoff oder Phenoläther das Knallquecksilber suspendirt und dann die Mischung

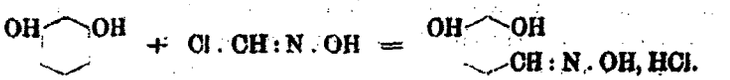
der drei Aluminiumpräparate einträgt. Verfährt man umgekehrt, suspendirt also Aluminiumchlorid — welches in diesem Falle rein sein darf — und trägt nun vorsichtig das Knallquecksilber ein, arbeitet also bei einem steten Ueberschusse von Chlorid, dann erhält man in vortrefflichen Ausbeuten aromatische Nitrile, während das Aldoxim fast ganz verschwindet.

Die nächstliegende Erklärung für diese Erscheinung, welche eine neue Synthese aromatischer Nitrile darstellt, läge darin, dass das zunächst gebildete Aldoxim unter der wasserentziehenden Wirkung des Aluminiumchlorids in Nitril verwandelt werde. Der directe Versuch hat aber gezeigt, dass dem nicht so ist. Vielmehr entsteht als Zwischenproduct hier aus dem Knallquecksilber zunächst Chlorcyan, das wahrscheinlich den Reactionsvermittler spielt und im Sinne der Friedel-Crafts'schen Synthese zur Bildung des Nitriles führt:

$$C_6H_6 + ClCN \longrightarrow C_6H_5.CN + HCl.$$

Ueber diese eigenthümlichen Verhältnisse soll in einer besonderen Mittheilung ausführlich berichtet werden. Auch über den Verlauf der Aldoxim- und Nitril-Synthese bei Benzolhomologen und Phenoläthern werde ich in einem späteren Berichte Mittheilung machen. Nur soviel sei hier vorweg genommen, dass die Reaction dort unter gleichzeitiger Bildung der Ortho- und Para-Isomeren verläuft, von denen aber namentlich die Aldoxime durch eine elegante Methode von einander getrennt werden können.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, auch Phenole in den Kreis der Reaction zu ziehen. Hr. Bertsch, der diesen Theil der Untersuchung ausgeführt hat, ist beim Resorcin und allen übrigen untersuchten Benzolderivaten mit zwei metaständigen Hydroxylen, wie z. B. Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, zu auffallend günstigen Ergebnissen gelangt. Die Reaction verläuft hier unter Anwendung von Chlorwasserstoff und schon ohne Hülfe von Aluminiumchlorid, beruht also wahrscheinlich auf der Einwirkung von zunächst gebildetem Monochlorformaldoxim, z. B.:



Leitet man in eine Lösung von Resorcin in absolutem Aether, in der man Knallquecksilber suspendirt hat, unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff, so verschwindet das Knallquecksilber allmählich und an seiner Stelle scheidet sich das salzsaure Salz des Resorcylaldoxims in Krystallen aus. Die Ausbeuten sind gut und steigern sich beim Phloroglucin auf die theoretisch mögliche Menge. Auch hierüber soll später in einer besonderen Mittheilung eingehend berichtet werden.

Die Versuche über die mitgetheilten Reactionen sind, namentlich was die Abgrenzung des Reactionsbereiches und die Möglichkeit neuer Anwendungen betrifft, von ihrem Abschlusse noch weit entfernt. Nachdem aber das Knallquecksilber einmal als eine in der angeführten Richtung reactionsfähige Substanz erkannt worden ist, darf man wohl hoffen, für dasselbe ein noch grösseres Gebiet der synthetischen Verwendung erschliessen zu können. Da bei all diesen Reactionen das Fulminat nicht in trocknem Zustande zur Anwendung gelangt, sondern angefeuchtet mit der Substanz, in deren Schosse es später zur Reaction gebracht werden soll, ist eine Explosionsgefahr bei vorsichtigem Arbeiten völlig ausgeschlossen. Als wichtigstes Ergebniss der bisherigen Versuche darf man wohl betrachten, dass dieselben einen neuen und zugleich den einfachsten Beweis für die Carbyloximformel der Knallsäure erbracht haben.

Experimenteller Theil.

Einwirkung der Pulvermischung[1]) auf Benzol und Knallquecksilber.

Das Knallquecksilber wurde nach der sehr empfehlenswerthen Vorschrift von Lobry de Bruyn[2]) gewonnen. Das Rohproduct stellt ein krystallinisches Pulver dar, durch kleine Mengen in feinster Vertheilung eingebetteten Quecksilbers gelbgrau gefärbt, und kann durch Auflösen in concentrirtem Cyankalium (unter Kühlung) und Wiederausfällen durch verdünnte Salpetersäure in schneeweissem, feinpulvrigem Zustande leicht rein erhalten werden. Das so gereinigte Präparat steigert die Ausbeuten nicht, liefert aber etwas reinere Verbindungen, als das Rohproduct.

Es war zu erwarten, dass das Knallquecksilber wegen seiner Unlöslichkeit in organischen Flüssigkeiten um so leichter in Reaction treten werde, in je feinerer Vertheilung man es einführen würde. Herr Dr. Herzfeld in Durlach, Director der Knallquecksilber- und Zündhütchen-Fabrik der Deutschen Waffen- und Munitions-Fabriken brachte meinen Arbeiten das grosse Interesse entgegen, dass er sich entschloss, eine grössere Menge Knallquecksilber in trocknem Zustande in rotirenden Trommeln mit Kautschukkugeln in den Zustand feinster Vertheilung überzuführen, und mir in Folge des gesetzlichen Verbotes des Transportes von Knallquecksilber in unverarbeiteter Form sein Laboratorium für die betreffenden Versuche zur Verfügung stellte. Dieses staubfein gepulverte Präparat hat sich indessen dem

[1]) Unter »Pulvermischung« ist hier und im Folgenden die Mischung von sublimirtem und krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und Aluminiumhydrat verstanden.

[2]) Diese Berichte 19, 1370.

Rohproducte in keiner Weise überlegen gezeigt. Hrn. Director Herzfeld spreche ich für sein freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, die gebräuchlichen Verdünnungsmittel bei Aluminiumchloridsynthesen, haben sich im vorliegenden Falle als unbrauchbar erwiesen. Da in beiden die entstehenden Aluminiumchloriddoppelverbindungen unlöslich sind, scheiden sie sich sofort als zähe, klebrige Massen aus, die das noch unzersetzte Knallquecksilber umhüllen und so der weiteren Einwirkung entziehen würden. Als Verdünnungsmittel müssen daher entweder die Benzolkohlenwasserstoffe selbst verwendet werden, oder, wo das wegen ihrer Kostbarkeit oder ihres Aggregatzustandes unzulässig ist, Nitrobenzol.

Das Knallquecksilber wird mit dem Kohlenwasserstoff, mit dem es in Reaction treten soll, oder mit Nitrobenzol angefeuchtet zur Anwendung gebracht. Das wasserfeuchte Fulminat wird zu dem Zwecke zuerst mit gewöhnlichem, dann mit absolutem Alkohol und hierauf zweimal mit dem Kohlenwasserstoff oder Nitrobenzol digerirt und nach jeder Digestion an der Pumpe abgesaugt. Es ist dann völlig wasser- und alkohol-frei und zur Verwendung geeignet.

Beim Benzol wird die Reaction folgendermaassen ausgeführt. 100 g benzolfeucht abgesaugtes Knallquecksilber (enthalten mindestens 90 g trockenes Salz) werden in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben von etwa ½ Liter Inhalt mit 150 g Benzol übergossen. Auf den Kolben kommt ein doppelt durchbohrter Kork, in welchem ein in die Flüssigkeit reichendes Thermometer und ein kurzes Knierohr stecken, welches den sich entwickelnden kleinen Mengen Chlorwasserstoffs den Abzug gestattet. Ableitung durch den Abzug und Chlorcalciumverschluss sind überflüssig. Es werden nun 15 g, vorher 3 Stunden auf 130° (± 10°) erhitztes, Aluminiumhydrat mit 15 g krystallisirtem Aluminiumchlorid, $AlCl_3 . 6 H_2O$ (käuflich), und 120 g frisch bereitetes sublimirtes Aluminiumchlorid in einem Mörser unter Luftabschluss mit Hülfe der oben beschriebenen Gummikappe etwa 15 Minuten fein gerieben und die Mischung rasch in ein grosses, weites Reagensrohr übergeführt. Wird diese Mischung nicht sofort verarbeitet, dann hat man durch häufiges Lüften des Stopfens oder einen sehr festen Verschluss dafür zu sorgen, dass nicht infolge der Entbindung von Chlorwasserstoff und des Anwachsens des Druckes der Stopfen nebst einem Theile des Inhalts nach kurzer Zeit herausgeschleudert wird. Benzol und Knallquecksilber im Kolben werden nun in einem rechtzeitig angeheizten Wasserbade auf 45° erhitzt[1])

[1]) Der Explosionspunkt des trockenen Knallquecksilbers liegt ungefähr bei 180°. Mit Flüssigkeiten auf diese Temperatur erhitzt, zersetzt es sich dagegen ohne Explosion.

und nun ohne weitere Wärmezufuhr die obige Mischung, im Verlaufe von etwa 40 Minuten portionenweise in Antheilen von etwa 5—10 g eingetragen. Nach jedem Zusatz steigt die Temperatur im Kolben ziemlich rasch, und es muss durch zeitweiliges Eintauchen in kaltes Wasser dafür gesorgt werden, dass die Temperatur nicht über 45° ansteige, aber auch nicht unter 40° sinke. Im ersten Falle werden die Ausbeuten beeinträchtigt, im letzteren tritt Reactionsverzögerung ein. Die günstigste Temperatur liegt zwischen 43° und 45°. Von allergrösster Wichtigkeit ist aber, dass der Kolbeninhalt zur Erzielung eines gleichmässigen Reactionsverlaufes *ununterbrochen* und zwar namentlich *sofort* nach neuem Zusatz der Mischung kräftig umgeschüttelt werde. Das Benzol färbt sich jeweils nach dem Eintragen neuer Mischung braunroth, wird aber nach wenigen Minuten wieder entfärbt, das Knallquecksilber wird allmählich in ein gelbes Pulver verwandelt. Während der Reaction entweichen kleine Mengen von Chlorwasserstoff. Auch wenn die ganze Menge der Pulvermischung eingetragen ist, dauert die Wärmeentwickelung noch $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden an, wo sie völlig erlahmt und ein freiwilliges Sinken der Temperatur eintritt. Auch während dieser Zeit ist das Thermometer unausgesetzt zu beobachten, und durch zeitweiliges Umschütteln des Kolbens oder kurzes Eintauchen in kaltes Wasser Sorge zu tragen, dass die Temperatur sich innerhalb der oben angegebenen Grenzen halte, jedenfalls nicht über 47° hinauf und unter 42° hinuntergehe. Namentlich ein zu tiefes Sinkenlassen der Temperatur ist während dieser Reactionsphase zu vermeiden, da sie sonst 5—10 Minuten nach scheinbarem Stillstande oft unbeobachtet wieder plötzlich in die Höhe geht, und sich ausserdem das Reactionsende zu sehr verzögern würde. Der Kolbeninhalt hat nun eine grüne Farbe angenommen. Man lässt etwa 3 Stunden oder über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und trägt dann die ganze Masse, welche in der Regel aus einer Flüssigkeit und einem darin suspendirten Pulver besteht, bisweilen aber auch, wenn beim Umfüllen der Pulvermischung zu viel Feuchtigkeit angezogen oder wenn zu wenig sublimirtes Aluminiumchlorid verwendet worden war, aus einem mit Flüssigkeit überschichteten zähen bis harten Kuchen, in etwa 700 g zerstossenes Eis ein, das man mit 50 ccm concentrirter Salzsäure übergossen hat, wodurch die Umsetzung beschleunigt wird. Die Umsetzung der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung mit dem Wasser erfolgt nur langsam, da sich leicht zähe Klumpen bilden, und wird zweckmässig in einem grossen Mörser durch Zerreiben befördert.

Man hat nun eine Flüssigkeit vor sich, welche aus einer unteren wässrigen Schicht, enthaltend Aluminiumhydrat und unzersetztes Knallquecksilber, und einer oberen öligen Schicht besteht. Eine Trennung

der flüssigen von den festen Antheilen durch Filtriren an der Saugpumpe empfiehlt sich nicht, da das Aluminiumhydrat die Filterporen rasch verstopft. Man äthert vielmehr die ganze Masse in mehreren Antheilen aus, unter Anwendung eines grossen Ueberschusses, etwa 3—4 Vol. Aether auf 1 Vol. wässrige Schicht, da sich sonst in Folge von Schlickerbildung die Schichtentrennung endlos lange verzögern würde. Zum Ausäthern eines folgenden Antheils wird natürlich der alte Aether von Neuem benutzt.

Nun wird auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler so lange destillirt, bis man am langsameren Flusse des Destillats erkennt, dass das Benzol anfängt überzugehen. Die rückständige braune Flüssigkeit enthält ziemlich viel Quecksilberchlorid, das ihr durch etwa dreimaliges Ausschütteln mit je dem doppelten bis dreifachen Volum gesättigter Kochsalzlösung entzogen wird, bis eben Schwefelammonium aus der wässrigen Schicht kein Schwefelquecksilber mehr fällt. Die weitere Verarbeitung der benzolischen Lösung, in der sich Benzaldoxim, Benzaldehyd, Benzonitril und Benzamid befinden, geschieht auf folgendem Wege: Das Benzaldoxim wird ihr durch concentrirtes wässriges Kali entzogen, der Benzaldehyd von den Uebrigen durch Bisulfitlösung abgeschieden, hierauf das Benzonitril abdestillirt und das im Rückstande bleibende Benzamid durch Krystallisation gereinigt.

Benzaldoxim.

Das Benzaldoxim wird der Benzollösung durch zweimaliges Ausschütteln mit etwa $^1/_3$ Vol. 25-proc. Kalilauge völlig entzogen. Will man es in seiner ursprünglichen Form als Synbenzaldoxim rein gewinnen, so muss es auf kaltem Wege isolirt werden, indem man sowohl die vorhergegangenen Operationen als auch die folgenden unter Eiskühlung durchführt. Die Kalilösung wird in diesem Falle bis zur völligen Klarheit durch nasse Faltenfilter gegossen oder mit kleinen Mengen Aether ausgezogen und das Aldoxim durch Einleiten von Kohlensäure in farblosen Krystallen ausgefällt. Häufig ist aber ein kleiner Theil durch die vorangegangenen Processe in Antibenzaldoxim verwandelt worden, sodass die Krystalle mit wenig Oel behaftet werden. Sie zeigen nach dem Umkrystallisiren bei raschem Erhitzen den Schmp. 128—130°.

Verzichtet man auf die Gewinnung des Aldoxims in der Syn- oder β-Modification, dann gelangt man rascher dadurch zum Ziele, dass man die Kalilösung durch Destillation im Dampfstrome von kleinen Mengen darin aufgelösten Aldehydes und suspendirten Benzonitrils befreit, wobei man, falls die Lösung sehr dunkel sein sollte, etwas Thierkohle hinzufügen kann, und dann die event. filtrirte Lösung mit Kohlensäure sättigt. In diesem Falle wird das Benzaldoxim als hellgelbes Oel ausgeschieden, nur die ersten Antheile bestehen

auch hier mitunter aus Krystallen der schwächer sauren und deshalb zuerst ausfallenden Synverbindung. Das Oel wird in Aether aufgenommen und auf dem Wasserbade von diesem getrennt. Die Ausbeute beträgt rund 40 g, d. i. auf die in Reaction getretenen, etwa 80 g Knallquecksilber berechnet 68 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Im Vacuum siedet es unzersetzt bei 119—120° (Bar. 13 mm Temp. des Bades 132°).

C_7H_7NO. Ber. N 11.57. Gef. N 11.80.

Im Kolben bleibt ein Rückstand von wenigen Grammen, der beim Erkalten zu einem öldurchtränkten Krystallbrei von Benzamid erstarrt.

Benzaldehyd, Benzonitril, Benzamid.

Die von der alkalischen Benzaldoximlösung getrennte und auf dem Wasserbade von Benzol befreite Oelschicht wird mit 40-proc. Bisulfitlauge durchgeschüttelt, die ausgeschiedene krystallinische Doppelverbindung durch Wasserzusatz in Lösung gebracht und aus dieser der **Benzaldehyd** durch Uebersättigen mit Soda und Destillation im Dampfstrom gewonnen. Ausbeute 1.2 g. Sein Siedepunkt wurde an einer aus verschiedenen Versuchen gesammelten grösseren Menge zu 178—179° bestimmt und eine Probe davon in Benzoësäure übergeführt.

Das **Benzonitril** kann von dem Benzamid durch Destillation entweder für sich oder im Dampfstrome getrennt werden. Man erhält es als farbloses Oel vom Sdp. 190°. Ausbeute 8.5 g.

C_7H_5N. Ber. N 13.59. Gef. N 13.33.

Die Menge des im Rückstande befindlichen **Benzamids** ist sehr gering. Wird das krystallwasserhaltige Aluminiumchlorid in der Hauptreaction stark vermehrt, so entsteht das Benzamid bisweilen in solcher Menge, dass es sich beim Concentriren der ursprünglichen Aetherlösung krystallinisch ausscheidet und grammweise isolirt werden kann. Es ist durch seine Löslichkeit in heissem Wasser leicht zu reinigen. Schmp. 128°. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge entwickelt es Ammoniak, während die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Kaliumbenzoat zu einem dicken Brei gesteht.

C_7H_7NO. Ber. N 11.57. Gef. N 11.68.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

Berichtigungen.

Jahrg. 32, Heft 16, S. 3020, Z. 11 v. u. lies: 0.2760 statt 0 2869.
» » » » » 3031, » 16 v. o. lies: 0.1245 g Sbst.: 0.1875 g AgBr statt 0.2224 g Sbst.: 0.3290 g AgBr.
» » » » » 3031, » 10 v. u. lies: 0.1141 g Sbst.: 0.1404 g AgBr statt 0.1267 g Sbst.: 0.1526 g AgBr.
» » » » » 3064, » 21 v. u. lies: Alkali-Wolframwolframate statt Alkaliwolframate.
» » » » » 3052, » 18 v. o. lies: der Ester der Rechtssäure war nahezu geruchlos.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 11. December 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der Sitzung vom 13. November 1899 wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. November 1899.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Sadikoff, W., Charlottenburg;
Mühlstein, Dr. A., Prag;
Welde, Dr. R., Höchst;
Wentzel, M., Berlin;
Drexler, P., Berlin;
Armstrong, E. F., Berlin;
Keppich, Dr. P., Wien;
Spiess, P., Freiburg;
Moir, J., Aberdeen;
Mutzenbacher, V. v., Berlin;
Degener, Dr. P., Braunschweig;
Hasselt, J. F. B. v., Delft;
Manasse, A., Berlin;
Tscherne, Dr. R., Wien;
Altmann, P., Wien;
Wengraf, P., Wien;
Theuer, F., Wien;
Friedl, A., Wien;
Soddy, F., Oxford;
Carpenter, Dr. H. C. H., Manchester;
Barchet, E., Tübingen;
Auerbach, E. B., Kiel;
Bereud, Prof. D. L., Kiel;
Erlenmeyer, A., Kiel;
Ackermann, E., Westend;

Morgenroth, Dr. J., Frankfurt;
Walter, W., Marburg;
Gordin, Dr., Ann Arbor;
Berkeley, Dr. W. M., San Juan;
Kilgore, B. W., Raleigh;
Winston, Prof. Dr. J. H., Hampden Sidney;
Wolff, L. G., Amsterdam;
Raken, H. W., Amsterdam;
Tymstra, S., Amsterdam;
Onnertz, P., Berlin;
Sackur, O., Berlin;
Böttger, Prof. H., Berlin;
Stromeyer, L., Charlottenburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Frl. Clara Immerwahr, Breslau, Chem. Inst. (durch A. Ladenburg und R. Abegg);

Hr. Goldschmidt, Franz, Breslau, Chem. Inst. (durch A. Ladenburg und R. Abegg);

» Czamanski, Witold, } Freiburg, Schweiz (durch A. Bistrzycki und R. Thomas-Mamert);
» Winkler, Wladyslaw, } Villa Richemont, Rue de Romont 26,

» Bengough, John E. W., Adjunct am Technol. Gewerbemuseum, Wien (durch F. Ulzer und S. Blumenfeld);

» Heymann, Michael, } Mülhausen i. E., Chemieschule
» Schaeffer, Hermann, } (durch E. Noelting u. E. Wild);

» Ettlinger, Friedrich, } München, Arcisstr. 1
» Buhlmann, Otto, } (durch J. Thiele und
» Hollander, Karl, } W. Königs);

» Dohrn, Prof. Dr. Anton, Neapel, Zoologische Station (durch E. Fischer und P. Jacobson);

» Byk, Alfred, Berlin W., Lützowstr. 97 (durch S. Gabriel und F. Sachs);

» Hoffmann, Heinrich, Greifswald, Brüggstr. 9 (durch H. Schwanert und Th. Posner);

» Avery, Samuel, Moscow, Idaho, U. S. A., Univ. of Idaho (durch F. J. Alway und P. Jacobson);

» Dreyfuss, Wolfram, E., München, Türkenstr. 74 (durch A. Hilger und R. Weinland);

» Hoffmann, I., Schlüterstr. 13, } Charlottenburg (durch
» Lindenbaum, S., Berlinerstr. 22, } C. Liebermann und
» Flatow, L., Kurfürstendamm 13, } R. Wolffenstein);

Hr. Phalen, C., Instructor in Chemistry in the Mexiko School of Mines, Socorro, New Mexiko (durch H. P. Talbot und H. Fay);
» Oppenheimer, Dr. Carl, Erlangen, Luitpoldstr. 28 (durch A. Pinner und P. Jacobson);
» Deinhardt, Alex, Greifswald, Langestr. (durch Th. Posner und R. Stelzner);
» Solonina, Andreas, Stabscapitain der Artillerie, St. Petersburg, St. Petersburger Seite, Grosse Monetraja St. 1, Qu. 4 (durch W. Ipatjew und A. Wolkoff);
» Bolser, C. E.,
» Althoff, Ewald, Ing.-Chem.,
» Hauers, R.,
» Lüdde, Dr. Heinrich,
» Meyer, Julius,
» Bengen, M. F.,
} Göttingen (durch O. Wallach und W. Manchot);
» Melsbach, Heinrich, Heidelberg, Schulstr. 2 (durch E. Mohr und R. Stollé);
» Weihmann, Walter, Leipzig, Bayrischestr. 38 (durch H. Stobbe und W. Euler);
» Weiss, Georg, Assistent am Chem. Lab. d. Techn. Hochsch., München (durch W. Muthmann und A. Schultz);
» Lee, Waldemar, Passaic, N. J., U. S. A. (durch C. H. Chandler und H. Schweitzer);
» Wray, Edward, Manchester, The Clayton Aniline Co. Lmd. (durch R. Jansen und S. Gabriel);
» Jones, Dr. Louis Cleveland, Syracuse, N. Y. (durch F. A. Gooch und P. E. Browning);
» Jacoby, Richard, Bayreutherstr. 30,
» Cohn, Robert, Grossbeerenstr. 4,
» Stollmann, Wilhelm, Schlegelstr. 22,
» Stonborough, Jerome, Kl. Mauerstr. 6,
» Berliner, Ernst, Kurfürstendamm 254,
} Berlin (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer);
» Knüpfer, Dr.,
» Toussaint, Dr.,
} Centralstelle f. wissensch.-techn. Untersuchungen, Neu-Babelsberg (durch W. Will und F. Mylius);
» Potter van Loon, J., Groningen (durch A. Hollemann und J. Eykmann);
» Drechsler, Willy, Berlin N., Gartenstr. 151 (durch S. Gabriel und F. Sachs);
» Jacobi, Dr. Siegfried, Lehrer an den gewerblichen Fachschulen der Stadt Köln, Köln (durch C. Liebermann und F. Wiedermann).

Der Vorsitzende begrüsst sodann das auswärtige Mitglied, Hrn. Geh.-Rath Prof. Dr. L. Claisen aus Kiel, welcher — der Bitte des Vorstands entsprechend — für die heutige Sitzung einen zusammenfassenden Vortrag zu übernehmen die Güte hatte.

Hr. Claisen hält darauf den angekündigten Vortrag[1]):

»Ueber Synthesen und Labilitäts-Erscheinungen in der Acetessigester-Gruppe«,

welcher von der Versammlung mit lebhaftestem Beifall entgegengenommen wird.

Der Vorsitzende spricht dem Redner den wärmsten Dank der Versammlung für seinen höchst interessanten und lehrreichen, durch zahlreiche Versuche und durch Ausstellung einer grossen Serie schöner Präparate erläuterten Vortrag aus. Er fügt hinzu, dass gerade der heutige Abend besonders deutlich den Nutzen dieser »zusammenfassenden Vorträge« erkennen lasse, welche auch dem Fernerstehenden ein klares und abgerundetes Bild des behandelten Gebietes entwerfen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 24.—30. Lfrg. Hamburg u. Leipzig 1899.

982. Obach, Eugen. Die Guttapercha. Dresden-Blasewitz 1899.

983. Weltausstellung. Führer durch die Ausstellung der chemischen Industrie Deutschlands auf der Columbischen Weltausstellung in Chicago 1893.

984. Schuyten, M. C. Beginselen der scheikunde. Antwerpen 1899.

985. Cuniasse, L. et R. Zwilling. Modes opératoires des essais du commerce et de l'industrie. Paris 1900.

986. Gibbs, J. Willard. Équilibre des systèmes chimiques. Traduit par H. Le Chatelier. Paris 1899.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

---

[1]) Der Vortrag wird in einem der nächsten Hefte der »Berichte« zum Abdruck gelangen. D. Red.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 20. November 1899.

Anwesend die HH. Vorstandsmitglieder H. Landolt, E. Buchner, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, G. Kraemer, C. A. Martius, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

49. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1900 sollen an den folgenden Tagen stattfinden:

im	Januar	. . . am	8.	und	22.
»	Februar	. . »	12.	»	26.
»	März	. . . »	12.	»	26.
»	April	. . . »	9.	»	23.
»	Mai	. . . . »	14.	»	28.
»	Juni	. . . »	11.	»	25.
»	Juli	. . . . »	9.	»	23.
»	October	. . »	8.	»	22.
»	November	. »	12.	»	26.
»	December	. »	10.		—

52. Der Vorstand beschliesst, dass vom 1. Januar 1900 ab allwöchentlich auf dem Umschlag des Chemischen Centralblatts ein Register der ausgelegten Deutschen Patentanmeldungen chemischen Inhalts veröffentlicht werden soll.

55. Der Vorstand beschliesst, an Hrn. Beilstein anlässlich der Vollendung der dritten Auflage seines Handbuchs ein Glückwunsch-Schreiben abzusenden.

56. Zum Vorstands-Delegirten für die Angelegenheiten der Redaction der »Berichte« wird Hr. A. Pinner für den Rest des Jahres 1899 an Stelle des verstorbenen Hrn. F. Tiemann gewählt.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

514. W. Marckwald: Die Stereochemie des Stickstoffes.

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

(Eingegangen am 4. December.)

Unter dem obigen Titel hat Le Bel[1]) vor Kurzem eine Ergänzung zu seiner früheren Untersuchung über das optisch-active Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid mitgetheilt. In Gemeinschaft mit Alb. Frhr. v. Droste-Huelshoff[2]) hatte ich kürzlich die Darstellung und Eigenschaften der inactiven Verbindung beschrieben und über die Misserfolge unserer Versuche, daraus nach den Angaben Le Bel's durch Pilze eine optisch-active Verbindung zu gewinnen, berichtet. Obwohl es uns auch in Folge mangelnder Krystallisationsfähigkeit der Salze nicht gelang, die Ammoniumbase durch Combination mit optisch-activen Säuren zu spalten, so haben wir doch die Zerlegbarkeit keineswegs bestritten, im Gegentheil für »höchst wahrscheinlich« erklärt. Bestritten haben wir aber, dass in den im Vergleich zu der Wichtigkeit des Gegenstandes sehr dürftigen und unsicheren Angaben Le Bel's der Beweis geliefert sei, dass derselbe die optisch-active Ammoniumbase in Händen gehabt hat.

Auch durch die neue Publication Le Bel's wird in dieser Hinsicht nichts geändert. Le Bel führt unsere Misserfolge im Wesentlichen darauf zurück, dass wir die Alkylreste in anderer Reihenfolge in das Ammoniumradical eingeführt haben, als er. Es wäre für ihn eine leichte Aufgabe gewesen, die Behauptung, dass wir in Folge dessen eine andere Verbindung als die von ihm zur Spaltung benutzte in Händen gehabt hätten, eine Thatsache, die doch gewiss für die noch so dürftige Kenntniss der Stereochemie des Stickstoffs von grosser Bedeutung wäre, dadurch zu beweisen, dass er der eingehenden Beschreibung unserer Salze die Beschreibung und analytischen Befunde seiner Verbindungen gegenübergestellt hätte. Aber auch in der neuen Mittheilung Le Bel's vermisst man jede nähere Beschreibung der Ammoniumsalze, wie auch der zu ihr führenden Zwischenproducte. Auch nimmt Le Bel an, dass seine Ammoniumsalze Gemenge zweier, als α und β unterschiedener, inactiver Isomeren seien, die sich trennen lassen, ohne dass er auch diese interessante Beobachtung durch Beweise, d. h. durch Mittheilung der analytischen Befunde und Charakterisirung der Verbindungen, belegt.

---

[1]) Compt. rend. 129, 548. [2]) Diese Berichte 32, 560.

Ich hatte daher bereits damit begonnen, die von Le Bel angeregten Fragen einer Prüfung zu unterziehen, als die interessante Mittheilung von Pope und Peachey[1]), dass es ihnen gelungen ist das Methyl-allyl-benzyl-aniliniumhydroxyd in die optisch-activen Componenten zu zerlegen, erschien. Dadurch ist der Beweis für die Asymmetrie des fünfwerthigen Stickstoffatomes geliefert, und es ist von untergeordneter Bedeutung, ob man in den früheren Untersuchungen Le Bel's diesen Beweis bereits erbracht sehen will oder nicht. Dass Le Bel der Ruhm gebührt, die Anregung zur Lösung dieser wichtigen Frage gegeben zu haben, wird sicherlich allseitig rückhaltlos anerkannt werden.

Unter diesen Umständen habe ich die Untersuchung abgebrochen. Da ich aber mit der Darstellung des Isobutylpropylamins bereits begonnen hatte, so sei im Folgenden diese Verbindung kurz beschrieben.

Das Ausgangsmaterial bildete

p-Toluolsulfopropylamid,

welches man nach der Hinsberg'schen Methode aus Propylamin, *p*-Toluolsulfochlorid und Alkali glatt erhält. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer aber in kaltem, mässig in heissem Ligroïn, aus dem es in weissen, bei 52° schmelzenden Krystallen anschiesst.

$C_{10}H_{15}NSO_2$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.7.

Aus dieser Verbindung erhält man durch etwa 10-stündiges Erhitzen mit äquivalenten Mengen Alkali und Isobutylbromid in alkoholischer Lösung auf 100° das

p-Toluolsulfopropylisobutylamid.

Dieses wird durch Abdampfen der alkoholischen Lösung, Verreiben des Rückstandes mit Wasser, dem zur Lösung etwa unveränderten *p*-Toluolsulfopropylamids etwas Alkali zugesetzt ist, und Auswaschen mit Wasser fast völlig rein gewonnen.

Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht, in Ligroïn aber nur in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich und wird daraus in weissen, bei 59—60° schmelzenden Krystallen gewonnen.

$C_{14}H_{23}NSO_2$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

Dieses Sulfamid wird mit Schwefelsäurechlorhydrin[2]) gespalten und aus dem Reactionsproduct nach dem Abfiltriren vom *p*-Toluol-

[1]) Compt. rend. 129, 767.

[2]) Vergl. W. Marckwald und Frhr. v. Droste-Huelshoff, diese Berichte 31, 3261.

sulfochlorid die Base auf Zusatz von Alkali mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei geht das

Isobutylpropylamin

sehr leicht als helles, auf dem Wasser schwimmendes, darin wenig lösliches Oel über. Es wird vom Wasser, nachdem dieses durch Zusatz von Pottasche von aufgelöster Base befreit ist, getrennt, mit Kali getrocknet und destillirt. Nach geringem Vorlauf siedet die Base constant bei 123° (768 mm). Sie ist wenig kaustisch und riecht zugleich basisch und nach Fuselöl.

Die Reinheit wurde durch Titration gegen $^1/_{10}$-norm. Salzsäure — Methylorange als Indicator — festgestellt.

0.2542 g Sbst. verbrauchten 22.15 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl.

Ber. für $C_7H_{17}N$ 22.10 » »

Das salzsaure Salz der Base bildet weisse, luftbeständige, in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Aceton schwer, in heissem mässig lösliche Krystalle. Es schmilzt bei 275°, schon vorher stark sublimirend.

$C_7H_{18}NCl$. Ber. Cl 24.1. Gef. Cl 24.4.

Das Platindoppelsalz wird in orangefarbenen, in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslichen Krystallen erhalten, die bei 187—188° schmelzen.

$(C_7H_{17}N)_2 . H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.5. Gef. Pt 30.6.

Das Golddoppelsalz fällt in gelben Kryställchen aus, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 187—188° schmelzen.

$C_7H_{17}N . HAuCl_4$. Ber. Au 43.3. Gef. Au 43.3.

---

515. P. Melikoff und S. Lordkipanidze: Fluorhyperborate.

(Eingegangen am 7. December.)

In der vorigen Notiz[1]) über die Fluorhyperborsäure haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf fluorborsaures Kalium sich eine Verbindung bildet, deren empirische Zusammensetzung durch die Formel $B_4K_4Fl_4O_{11}$ ausgedrückt wird. Wenn man das Salz von dieser Zusammensetzung in einem Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd löst und auf diese Lösung Alkohol einwirken lässt, so bildet sich ein klebriger Niederschlag, welcher rasch zu einem krystallinischen Pulver erstarrt. Diese Krystalle haben

[1]) Diese Berichte 32, 3349.

unter dem Mikroskop die Form durchsichtiger isotroper Kügelchen. Das Salz ist in Wasser löslich und entwickelt beim Erwärmen energisch Sauerstoff. Sein Verhalten zu schwacher, sowie auch zu concentrirter Schwefelsäure ist dasselbe, wie das des früher beschriebenen Salzes.

0.4897 g Sbst.: 0.503 g $KBFl_4$.
0.2720 g Sbst.: 61.4 ccm $KMnO_4$-Lösung (1 ccm = 0.00084 g Sauerstoff).
0.2327 g Sbst.: 51.1 ccm $KMnO_4$-Lösung (» = » »).
0.4881 g Sbst.: 0.3404 g K_2SO_4.
0.4587 g Sbst.: 0.3190 g K_2SO_4.

$K_2B_2Fl_2O_6 + H_2O$. Ber. O (act.) 19.08, B 8.73, K_2O 37.3.
Gef. » » 18.96, 18.8, » 8.96, » 37.67, 37.56.

Auf Grund des Verhältnisses zwischen dem activen Sauerstoff, Bor und Kalium (1.5 : 1 : 1) muss die empirische Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formel $K_2B_2Fl_2O_6$ ausgedrückt werden; seine Constitution ist $KO.O.BFl.O.O.BFl.O.OK + H_2O$. Also entspricht dieses Salz der Fluorhyperborsäure, deren Wasserstoff durch den Rest von Kaliumhyperoxyd (KO) ersetzt ist.

Das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2B_2Fl_2O_6 + 3H_2O$, haben wir durch Lösung von äquivalenten Mengen Borsäure und Fluorammonium in einer geringen Menge Wasser in einer Platinschale erhalten. Zu dieser Lösung wurde ein Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd zugefügt und nach Zusatz von Ammoniak mit Alkohol gefällt; die erhaltene, weisse, krystallinische Masse wurde wieder in Wasserstoffhyperoxyd unter Erwärmen gelöst und nach Zusetzen einer geringen Menge von Ammoniak wieder mit Alkohol gefällt. Das so erhaltene Salz stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, ist eine ziemlich beständige Verbindung und riecht in trocknem Zustande nach Ammoniak. Bei der Lösung in Wasser zersetzt sich das Salz, wobei der Ammoniakgeruch sehr deutlich hervortritt. Die wässrige Lösung des Salzes fängt beim Erwärmen an sich zu zersetzen, wobei Sauerstoff entwickelt und Ammoniumnitrit gebildet wird.

Die Analyse des frisch bereiteten Salzes ergab folgende Resultate:

0.2395 g Sbst.: 4 ccm $^1/_2$-norm. H_2SO_4
0.3245 g Sbst.: 0.3393 g $KBFl_4$.
0.1096 g Sbst: 25.5 ccm $KMnO_4$-Lösung (1 ccm = 0.00084 g Sauerstoff).

$(NH_4)_2B_2Fl_2O_6 + 3H_2O$. Ber. O (act.) 19.51, NH_3 13.82, B 8.93.
Gef. » » 19.54, » 14.16, » 9.12.

Auf Grund des Verhältnisses zwischen Bor, Ammoniak und activem Sauerstoff (1 : 1 : 1.5) ergiebt sich die empirische Zusammensetzung des Salzes zu $(NH_4)_2B_2Fl_2O_6 + 3H_2O$; die Constitution des Salzes ist $(NH_4)O.O.BFl.O.O.BFl.O.O.(NH_4) + 3H_2O$. Folglich ist dieses Salz nach dem Typus des Kaliumsalzes gebildet.

Während die Ueberborsäure nicht im Stande ist, salzartige Verbindungen mit Metallhyperoxyden zu bilden, ersetzt die Fluorhyperborsäure, welche sich von der Ueberborsäure dadurch unterscheidet, dass der Rest der Borsäure durch den Eintritt von Fluor vergrössert wird, sehr leicht den Wasserstoff durch den Rest der Metallhyperoxyde. Diese Beobachtung entspricht vollkommen denen welche der Eine von uns mit Hrn. Pissarjewski über den Zusammenhang zwischen der Beständigkeit der salzartigen Verbindungen und dem Atomgewichte der die Ueberborsäure bildenden Elemente gemacht hat[1]).

Odessa. Universität.

516. W. Marckwald: Ueber das Verhalten der Sulfamide primärer Amine gegen Alkali.

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

(Eingegangen am 5. December.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Wassily Ssolonina[2]): »Ueber die Trennung von primären, secundären und tertiären Aminen nach der Methode von Hinsberg«, theilt der Verfasser Beobachtungen mit, welche nicht nur zu beweisen scheinen, dass die Hinsberg'sche Methode zur Trennung primärer und secundärer Amine in vielen Fällen unbrauchbar ist, sondern dass auch die Diagnose dieser Basen aus dem Verhalten ihrer Sulfamide gegen Alkali zu unrichtigen Schlüssen führen kann.

Ssolonina hat unter zahllosen anderen Sulfamiden auch das Benzolsulfoheptylamid aus *n*-Heptylamin dargestellt und diese Verbindung eben so wie die Benzolsulfamide des *a*-Camphylamins und *i*-Undecylamins im Gegensatz zu allen übrigen Sulfamiden primärer Amine und im Widerspruch also auch mit der Hinsberg'schen Regel alkaliunlöslich befunden.

Da ich vor Kurzem in Gemeinschaft mit Curtis C. Howard[3]) die Constitution des Dimethylen- und Trimethylen-Imins aus der Unfähigkeit ihrer Benzol- bezw. Toluol-Sulfoverbindungen, Alkalisalze zu

---

[1]) Diese Berichte 31, 635.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31. 640. Chem. Centralblatt 1899, II, 867.

[3]) Diese Berichte 32, 2036.

bilden, erschlossen hatte, so sah ich mich veranlasst, die Angaben Ssolonina's nachzuprüfen. Schien es doch aus theoretischen Gründen kaum denkbar und jedenfalls ohne alle Analogie, dass zwar das Benzolsulfohexylamid, nicht aber das Heptylamid zur Salzbildung befähigt sein sollte.

Ich habe daher das Benzolsulfoheptylamid nach der von Ssolonina gegebenen Vorschrift dargestellt und fand, dass sich diese bei Zimmertemperatur ölige Verbindung zwar in Natronlauge nicht auflöst, aber beim Schütteln mit wässriger Natronlauge keineswegs unverändert bleibt. Sie geht dabei vielmehr in das Natriumsalz über, welches indessen auch in verdünnter Natronlauge schwer löslich ist. Das Salz entzieht der Lauge ein wenig Wasser, mit welchem es ein auf der Lauge schwimmendes Oel bildet. Schüttelt man dieses Oel mit concentrirter Natronlauge, so erstarrt es zu einem weissen Krystallbrei, welcher abgesogen und auf Thon getrocknet werden kann. Die Krystalle sind in Alkohol sehr leicht, in Aether kaum, in Aceton in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich und lassen sich aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiren.

0.2892 g Sbst.: 0.0728 g Na_2SO_4.

$C_{13}H_{20}O_2NSNa$. Ber. Na 8.3. Gef. Na 8.2.

Durch Wasser wird das Salz theilweise hydrolytisch gespalten. Diese Eigenschaft theilt es mit den Alkalisalzen aller Sulfamide, denn aus einer überschüssiges Alkali enthaltenden Auflösung von Benzolsulfäthylamid kann man durch Aether einen Theil des Amides ausziehen.

Nachdem ich durch die im Vorstehenden skizzirten Beobachtungen nachgewiesen habe, dass das Benzolsulfoheptylamid keine Ausnahme von der Hinsberg'schen Regel bildet, scheint es mir unzweifelhaft, dass auch die von Ssolonina beobachtete Unlöslichkeit der Benzolsulfamide des α-Camphylamins und des Isoundecylamins lediglich auf die Schwerlöslichkeit der Alkalisalze dieser Verbindungen zurückzuführen ist, und ich halte es für überflüssig, dies noch experimentell zu bestätigen.

517. Emil Diepolder: Ueber Methyl-*o*-anisidin, Methyl-*o*-aminophenol und dessen Oxydationsproduct (*N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon).

(Eingegangen am 8. December.)

Das Methyl-*o*-aminophenol wurde zuerst von Seidel[1]) erhalten; sein Verfahren erfordert eine zweimalige Behandlung im Rohr mit concentrirter Salzsäure; es wurden deshalb die folgenden Versuche in der Absicht unternommen, die Darstellungsweise zu verbessern.

Als Ausgangsmaterial diente anfangs das *o*-Nitranisol, welches mit Zinn und Salzsäure in *o*-Anisidin übergeführt wurde; dabei entsteht jedoch, wie schon Herold[2]) fand, ein Chloranisidin, dessen Constitution, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)(1.2.5.)$, von Frédéric Reverdin und F. Eckard[3]) ermittelt wurde.

Dieses Basengemenge wurde destillirt, einige Zeit mit concentrirter Ameisensäure gekocht und das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, die Formylverbindungen der beiden Basen fielen aus; in der Lösung blieb nur eine geringe Menge Formylanisidin, welche beim Abdampfen harzig erhalten wurde. Die Trennung der beiden Formylverbindungen gelingt sehr gut mit verdünntem Alkohol (1 Vol. Alkohol mit 2 Vol. Wasser). Erwärmt man das gepulverte Gemenge damit auf ca. 40°, so löst sich nur das Formyl-*o*-anisidin, der 5-Chlor-2-formylaminophenolmethyläther bleibt ungelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich Formyl-*o*-anisidin in schönen, langen, farblosen Nadeln ab, welche bei 83.5° schmelzen. Beim Einengen der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Zur Analyse diente ein aus Ligroïn in weissen Nadeln erhaltenes Präparat.

0.1326 g Sbst.: 0.3088 g CO_2, 0.0764 g H_2O.

0.1852 g Sbst.: 16.8 ccm N (25°, 727 mm).

$C_8H_9O_2N$. Ber. C 63.52, H 6.01, N 9.29.
Gef. » 63.51, » 6.45, » 9.66.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in Aether und in heissem Wasser, beim Erhitzen mit Letzterem schmilzt es und löst sich dann auf, beim Erkalten in schönen Nadeln auskrystallisirend. Schwer löslich in Ligroïn.

Später diente zur Darstellung dieser Verbindung käufliches *o*-Anisidin. 100 g davon, mit 60 g concentrirter Ameisensäure 2 Stunden gekocht und dann in Wasser gegossen, gaben 106 g lufttrocknes Formyl-*o*-anisidin (86.1 pCt. der Theorie); aus der Mutterlauge wurden noch 7.7 g harzig erhalten.

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 42, 453 (1890).
[2]) Diese Berichte 15, 1684.
[3]) Diese Berichte 32, 2624.

Der 5-Chlor-2-formylaminophenolmethyläther wurde zur Reinigung aus heissem 96-procentigem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, bei langsamem Erkalten erhält man ziemlich dünne, farblose Tafeln, bei rascher Abkühlung viereckige Blättchen, welche bei 177—178° schmelzen.

0.2013 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 728 mm).
0.2774 g Sbst.: 0.2198 g AgCl (Glühen mit Kalk).

$C_8H_8O_2NCl$. Ber. N 7.56, Cl 19.10.
Gef. » 7.68, » 19.59.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, ebenso in Benzol; schwer löslich in Aether und heissem Wasser, sehr schwer in Ligroïn. Durch kochende Natronlauge wird die Verbindung leicht gespalten in Ameisensäure, welche mit Silberlösung nachgewiesen wurde, und in das bereits von Herold beschriebene, bei 52° schmelzende Chloranisidin.

Methylirung des Formyl-*o*-anisidins nach Pictet und Crepieux[1]).

50 g Formyl-o-anisidin wurden mit 100g Holzgeist übergossen und die berechnete Menge Natrium (7.6 g), in der zehnfachen Menge Holzgeist gelöst, dazu gegeben, dabei schied sich die Natriumverbindung theilweise in derben, weissen Stücken aus. Nachdem noch 50 g Jodmethyl (etwas mehr als die berechnete Menge) zugefügt waren, blieb die sich selbst erwärmende Mischung einen Tag am Rückflusskühler unter häufigem Schütteln stehen. Dann wurde langsam zum Sieden erhitzt, nach längerem Kochen wurde der Alkohol abdestillirt, die Formylverbindungen zur Abspaltung der Formylgruppe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, schliesslich wurden die Basen mit Natronlauge und Aether isolirt. Die trocknen Basen wogen 41 g, sie wurden wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit der für Methyl-o-anisidin berechneten Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung vorsichtig versetzt. Das Nitrosamin wog getrocknet 24.6 g. Aus der ausgeätherten Lösung wurden mit überschüssigem Natriumnitrit noch 2 g erhalten, welche jedoch nicht rein waren. Dieses Nitrosamin wurde schon von O. Fischer und Th. T. Best[2]) erhalten. Dieselben fanden auch, dass mit überschüssigem Natriumnitrit leicht *p*-Nitronitrosamin gebildet wird.

Das reine Nitrosamin (24.6 g) wurde zur Entfernung der Nitrosogruppe mit Zinnchlorür (120 g) und concentrirter Salzsäure (300 ccm) behandelt; schon während des Eintragens fällt ein Theil des Zinndoppelsalzes aus, beim Erkalten der Rest. Das Zinndoppelsalz wurde

[1]) Diese Berichte 20, 3422; 21, 1106.
[2]) Ann. d. Chem. 255. 177 (1889).

abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Eindampfen wurden 20.7 g salzsaures Methyl-*o*-anisidin als hellbraune krystallinische Masse gewonnen. Ausbeute: 35.9 pCt. der Theorie (auf Formyl-*o*-anisidin berechnet). Aus der Mutterlauge des Zinndoppelsalzes wurden nur noch 0.6 g unreine Base gewonnen.

Bei einem zweiten Versuch wurden 23 g nicht getrocknetes Nitrosamin mit Zinnchlorür und Salzsäure wie oben behandelt, die Base mit Natronlauge frei gemacht und mit Wasserdampf destillirt, wobei sie als farbloses Oel überging; sie wurde mit Aether isolirt und unter vermindertem Druck fractionirt. Bei 46—47 mm Druck ging zwischen 141—143° (Badtemp. 153—154°) der grösste Theil über und erstarrte bald zu langen Säulen, welche ganz schwach röthlich gefärbt waren. Fehling'sche Lösung wirkte auch beim Kochen nicht auf die Base ein. Die Krystalle (12.8 g) schmolzen bei 33—33.5°, nachdem sie sich vorher etwas zusammengezogen hatten.

Methyl-*o*-anisidin ist also bei gewöhnlicher Temperatur fest, im Gegensatz zu den Angaben früherer Beobachter, welche es nur als Flüssigkeit erhalten hatten.

Die Base ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse wurden die Krystalle zwischen Filtrirpapier abgepresst, um sie von ganz geringen Mengen flüssiger Antheile zu befreien.

0.1161 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 746 mm).

$C_8H_{11}ON$. Ber. N 10.23. Gef. N 10.49.

Methylirung des Formyl-*o*-anisidins mit dem Verfahren von P. Hepp[1]).

3 g (d. ber. Menge) metallisches Natrium wurden in 200 g Xylol fein granulirt[2]) und, als es fest geworden war, 20 g Formyl-*o*-anisidin zugegeben; es trat sogleich lebhafte Entwickelung von Wasserstoff ein, die Masse wurde schliesslich durch Ausscheidung der Natriumverbindung so dickflüssig, dass noch 50 g Xylol zugefügt werden mussten; zur völligen Auflösung des Natriums wurde noch einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurden 20 g Jodmethyl zugefügt, welches jedoch anscheinend fast nicht einwirkte, auch nicht beim Erwärmen, während doch sonst diese Natriumverbindungen leicht reagiren[3]), es wurden noch 10 g Jodmethyl zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, das Gemisch hatte sich auch nach längerem Erhitzen nicht

[1]) Diese Berichte 10, 327. [2]) Diese Berichte 21, 1464.

[3]) Diese mangelhafte Umsetzung dürfte ihre Erklärung durch die in Orthostellung befindliche Methoxylgruppe finden; M. Busch, Journ. prakt. Chem. [2] 55, 357.

verändert. Das Xylol wurde aus dem Oelbad abdestillirt, wobei anfangs ein wenig Jodmethyl überging, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zur Abspaltung der Formylgruppe gekocht, dann das Xylol und nach dem Alkalischmachen die Basen mit Dampf übergetrieben. Das *o*-Anisidin und Methyl-*o*-anisidin wurden durch Benzolsulfochlorid[1]) getrennt. Erhalten wurden 45 pCt. der Theorie (auf Formyl-*o*-anisidin ber.) an Benzolsulfonmethyl-*o*-anisidin, der Rest war Benzolsulfon-*o*-anisidin.

Zum Vergleich wurde *o*-Anisidin direct methylirt; der Versuch wurde schon von Mühlhäuser[2]) gemacht, das Verfahren liess sich jedoch wie folgt vereinfachen:

10 g *o*-Anisidin wurden in einem Druckkölbchen mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und das Kölbchen sofort verschlossen. Es trat eine lebhafte Reaction unter Erwärmung ein. Nach dem Erkalten löste sich die sehr zähflüssige Masse klar in Wasser. Die Basen wurden mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und Letztere mit Aether ausgeschüttelt; beim Vereinigen des Aethers mit den vorher abgetrennten Basen schied sich eine geringe Menge Ammoniumjodid ab. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers blieben 10.6 g Basen. Die Untersuchung dieses Basengemisches ergab, dass 48 pCt. Monomethyl-*o*-anisidin und 24.1 pCt. Dimethyl-*o*-anisidin gebildet worden waren, während 16.3 pCt. vom angewandten *o*-Anisidin unverändert blieben.

Benzolsulfon-*o*-anisidin

lässt sich sehr gut aus heissem, 96-procentigem Alkohol umkrystallisiren. 13.3 g wurden in ca. 50 g Alkohol gelöst; nach dem Erkalten hatten sich 11 g in weissen, treppenförmigen, aus Tafeln bestehenden Krystalldrusen abgesetzt. Die Krystalle schmolzen nach vorherigem Erweichen bei 89°. Zur Analyse diente das zweimal aus Alkohol umkrystallisirte, im Vacuumexsiccator getrocknete Product.

0.2406 g Sbst.: 0.2156 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{13}H_{13}O_3NS$. Ber. S 12.17. Gef. S 12.30.

In heissem Wasser ist die Verbindung etwas löslich, beim Erkalten trübt sich die Lösung milchig und scheidet Kryställchen aus; leicht löslich in Benzol und Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Die Natriumverbindung des Benzolsulfon-*o*-anisidins ist in Wasser leicht, schwer in überschüssiger Natronlauge löslich und wird durch Letztere in schönen weissen Nadeln abgeschieden.

[1]) Hinsberg, diese Berichte 23, 2962.
[2]) Ann. d. Chem. 207, 247.

Benzolsulfonmethyl-*o*-anisidin.

Es wurde bei den obigen Trennungen in ätherischer Lösung erhalten, beim Verdunsten des Aethers blieb es als Oel zurück, welches nach einiger Zeit fest wurde. Der Körper wurde durch Verdunsten einer Aether-Ligroïn-Lösung im Exsiccator in prachtvoll ausgebildeten, glashellen Tafeln und Prismen erhalten, welche bei 60° schmolzen.

0.2126 g Sbst.: 0.1818 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{14}H_{15}O_3NS$. Ber. S 11.56. Gef. S 11.74.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroïn.

Derselbe Körper wird in grösserer Reinheit erhalten durch Behandeln von Benzolsulfon-*o*-anisidin-natrium in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl[1]). Ausbeute: 81.7 pCt. der Theorie, der Rest des Benzolsulfon-*o*-anisidins wurde zurückgewonnen.

o-Methoxyphenylglycin.

Es erschien möglich, durch Kohlensäureabspaltung aus dem *o*-Methoxyphenylglycin reines Methyl-*o*-anisidin darzustellen. Das *o*-Oxyphenylglycin selbst zu dieser Reaction zu benutzen, um so direct Methyl-*o*-aminophenol zu gewinnen, wie dies L. Paul[2]) vor einiger Zeit gethan hat, welcher so Methyl-*p*-aminophenol gewann, war nicht angängig wegen der beim Erhitzen von *o*-Oxyphenylglycin eintretenden Anhydridbildung.

Das nach Vater[3]) dargestellte *o*-Methoxyphenylglycin bildete in rohem Zustande eine halbfeste Masse, welche mit Aether behandelt wurde; der schwer lösliche Theil bestand aus Glycin, welchem in geringer Menge dünne Tafeln beigemengt waren; dieses Präparat schmolz bei 147°. Es gelang einmal, aus 2 g dieses Productes durch Erhitzen auf 170—200° 0.7 g reines Methyl-*o*-anisidin zu erhalten, welches nach seiner Isolirung, ohne weitere Reinigung, beim Impfen erstarrte. In der Folge wurden stets Gemenge von primärer und secundärer Base erhalten. Der Versuch sollte deshalb mit unzweifelhaft reinem Material wiederholt werden.

C. A. Bischoff und A. Hausdörfer[4]) haben gezeigt, dass aus Chloressigsäure und Anilin verschiedene Körper entstehen, während die Reaction mit Chloressigester glatt verläuft.

Diese Reaction wurde auf das *o*-Anisidin übertragen. Der aus 20 g *o*-Anisidin und 10 g Chloressigester durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erhaltene *o*-Methoxyphenylglycinäthylester wurde in rohem Zustand mit starker Kalilauge verseift, die alkalische Lösung

---

[1]) Hinsberg, Ann. d. Chem. 265, 179.

[2]) Chem. Centr.-Bl. 1897, I, 833.

[3]) Journ. prakt. Chem. [2] 29, 292. [4]) Diese Berichte 25, 2270.

mit Aether ausgezogen — zur Entfernung von Verunreinigungen — und aus der alkalischen Lösung das Glycin mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Fällung erfolgte fractionirt, der zuerst ausfallende unreine Theil wurde verworfen, es wurden 9 g als hellgelbes krystallinisches Pulver erhalten. Es wurde zur Reinigung wiederholt aus ziemlich viel Benzol unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt, dabei blieb ein gelber, in Benzol unlöslicher Körper zurück. Kleine Mengen krystallisirt man zweckmässig aus Benzol allein um.

Dieses reine Glycin schmolz unter Gasentwickelung bei 153° und änderte diesen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr; Vater giebt 141.5° an. Das Glycin bildete ganz weisse, flache Nadeln. Es wurde für die Analyse bei 100° getrocknet, wobei es sich etwas bräunlich färbte.

0.1984 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 742 mm).

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. N 7.75. Gef. N 7.87.

0.7 g von diesem Glycin wurden eine Stunde auf 160° erhitzt, wobei eine andauernde schwache Gasentwickelung bemerkbar war. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein Oel über, welches nach seiner Isolirung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; es zeigte die Reaction eines Gemenges von primärer und secundärer Base[1]).

Versuch zur Darstellung des Methyl-*o*-aminophenols aus Diacetyl-*o*-aminophenol.

Letztere Verbindung, $C_6H_4(O.COCH_3).(NH.COCH_3)$, wurde vor ca. 3 Jahren von R. Meldola, P. H. Walcott und Ed. Wray[2]) zuerst erhalten; es war beabsichtigt, das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom nach der Methode von Hepp[3]) durch Methyl zu ersetzen und durch Abspaltung der Acetylgruppen das Methyl-*o*-aminophenol zu gewinnen. Die Verbindung wird jedoch in kochender Xyllösung von Natrium nicht merkbar angegriffen; auch als zur Lösung des Natriums Methylalkohol zugefügt und dann mit Jodmethyl erwärmt wurde, konnte nach der Abspaltung der Acetylgruppen nur *o*-Aminophenol gewonnen werden, welches bei 167° und nach einmaligem Umkrystallisiren bei 170° schmolz.

Methyl-*o*-aminophenol.

Sowohl das Methyl-*o*-anisidin als auch das Benzolsulfonmethyl-*o*-anisidin werden durch rauchende Salzsäure im Rohr bei 170° gespalten in Methyl-*o*-aminophenol und Chlormethyl, im letzteren Falle

[1]) Vergl. Bischoff und Hausdörfer, diese Berichte 25, 2271.

[2]) Journ. Chem. Soc. 69, 1321—1334; diese Berichte 29, Ref. 853.

[3]) Diese Berichte 10, 327.

entsteht noch Benzolsulfosäure. Das Methyl-*o*-aminophenol wurde in üblicher Weise gewonnen und aus Aether und niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Bei der Spaltung von salzsaurem Methyl-*o*-anisidin betrug die Ausbeute 73.4 pCt. der Theorie. Das Methyl-*o*-aminophenol ist besonders gegen Wärme empfindlich; ein scharfer Schmelz- oder Zersetzungs-Punkt konnte nicht beobachtet werden, die Verbindung färbte sich über 80° [1]) dunkel, dann wird sie unter Verflüssigung schwarz. Filter und Thonteller, worauf sie getrocknet wird, werden roth gefärbt.

Nitrosamin des Methyl-*o*-aminophenols.

Dieses erhält man leicht aus einer verdünnten schwefelsauren Lösung des Methyl-*o*-aminophenols mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung, es fällt sogleich aus; zur Vervollständigung der Abscheidung lässt man das Ganze einige Zeit stehen. Behufs Reinigung löst man das Nitrosamin in wenig Alkohol unter gelindem Erwärmen und bringt es mit Wasser wieder zur Abscheidung, es bildet so kleine, fast ganz weisse Nadeln. Setzt man wenig Wasser zu und lässt die Lösung langsam erkalten, so erhält man flache, lange Nadeln, welche jedoch immer etwas gefärbt sind. Die reine Substanz färbt sich über 100° allmählich dunkel und zersetzt sich bei 121° unter lebhafter Gasentwickelung.

0.1804 g Sbst.: 29.5 ccm N (19°, 737 mm).

$C_7H_8O_2N_2$. Ber. N 18.45. Gef. N 18.21.

Leicht löslich in heissem Wasser und in verdünnter kalter Natronlauge mit gelber Farbe, ebenso in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Benzol, schwer in Ligroïn. Giebt die Liebermann'sche Reaction. Färbt gleich dem Methyl-*o*-aminophenol Filter und Thonteller, auf denen es getrocknet wird, roth. Es gelang nicht, den Körper im Sinne der Reaction von O. Fischer und E. Hepp in eine *p*-Nitrosoverbindung umzulagern.

Oxydation des Monomethyl-*o*-aminophenols.

Zu den Oxydationsversuchen diente anfangs ein Präparat, welches wie oben beschrieben dargestellt wurde. Später wurde dazu schwefelsaures Monomethyl-*o*-aminophenol [2]) benutzt, welches ich dem gefälligen Entgegenkommen der Firma J. Hauff & Co., Feuerbach bei Stuttgart, verdanke; ich ergreife die Gelegenheit, der genannten Firma auch an dieser Stelle zu danken.

---

[1]) Vergl. H. J. Wheeler und Bayard Barnes, Chem. Centralblatt 1898, II, 540.

[2]) Schwefelsaures Monomethyl-*o*-aminophenol, mit Hydrochinon gemischt, bildet den unter dem Namen »Ortol« im Handel befindlichen photographischen Entwickler.

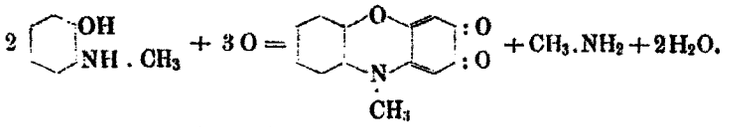
Das feinkrystallinische, fast weisse Pulver gab direct einen zu der Formel $\left(C_6H_4<\begin{matrix}O\,CH_3\\NH\,.\,CH_3\end{matrix}\right)_2H_2SO_4$ stimmenden Werth bei der Schwefelbestimmung.

0.2314 g Sbst. (im Vacuumexsiccator getrocknet): 0.1534 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{20}O_6N_2S$. Ber. S 9.37. Gef. S 9.10.

In Alkohol ist das Salz schwer löslich, es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Säulchen.

Die Oxydation wurde anfangs in derselben Weise vorgenommen, wie früher das Aethyl-o-aminophenol [1]) oxydirt worden war. Das Verfahren konnte aber durch Anwendung von Kaliumferricyanid statt Bichromat wesentlich verbessert werden. 50 g schwefelsaures Monomethyl-*o*-aminophenol wurden in 1 L Wasser gelöst, die Lösung wurde durch ein Rührwerk bewegt und eine Lösung von 300 g Kaliumferricyanid in 1 L Wasser eingetropft; dies nahm 2—3 Tage in Anspruch. Das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon beginnt sich schon bald nach dem Beginn des Eintropfens abzuscheiden. Nachdem Alles eingetropft war, blieb die Lösung noch einige Tage stehen. (Lässt man zu lange stehen, so fällt Berlinerblau aus.) Das Oxydationsproduct wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, es bildete nach dem Trocknen ein rothbraunes Pulver im Gewichte von 28.4 g. Zur Reinigung zieht man das Rohproduct im Soxhlet-Apparat mit Chloroform aus; setzt man die Extraction so lange fort, dass sich das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon schon in der Wärme ausscheidet, so erhält man kleine, dunkelrothe, stark grün glänzende Kryställchen, welche direct rein sind (Analyse I); bei langsamer Krystallisation derbe, lanzettförmige oder mehr nadelige, dunkelrothe Krystalle, welche an der Luft matt werden und einen grünen Schimmer zeigen. Bei der Verarbeitung der oben angegebenen Menge wurden 21.2 g reines und 1.3 g unreines Chinon gewonnen; in Chloroform unlöslich waren 3.3 g schwarzes Pulver, der Rest war ein schwarzbraunes Harz. Ausbeute 68 pCt. *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon. Setzt man die Kaliumferricyanidlösung auf einmal zu, so sinkt die Ausbeute an dem Chinon, während die an dem unlöslichen Product steigt. Die Bildung des *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinons verläuft nach folgender Gleichung:



$$2\,C_6H_4(OH)(NH\,.\,CH_3) + 3\,O = C_{13}H_9NO_3 + CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

[1]) Diese Berichte 31, 495.

N-Methylphenoxazin-*o*-chinon

ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten löst es sich in Chloroform und Eisessig; verdünnte Lösungen zeigen die Farbe einer Kaliumbichromatlösung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelroth, sie wird auf Zusatz von Wasser gelbroth. Die Lösungen der Substanz geben mit Zinnchlorürlösung eine sehr schöne grünlichblaue Färbung.

Das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon schmilzt bei 212—213° unter Zersetzung, der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig.

Die Analyse II bezieht sich auf ein mit Natriumbichromat dargestelltes Präparat, es wurde bei 100—105° getrocknet.

0.1695 g Sbst.: 0.4208 g CO_2, 0.0637 g H_2O. } I.
0.1810 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 719 mm). }
0.1818 g Sbst.: 0.4566 g CO_2, 0.0708 g H_2O. } II.
0.1883 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 728 mm). }

$C_{13}H_9O_2N$. Ber. C 68.68, H 4.00, N 6.18.
Gef. » 69.17 (I), 68.49 (II), » 4.30 (I), 4.36 (II), » 6.36 (I), 6.43 (II).

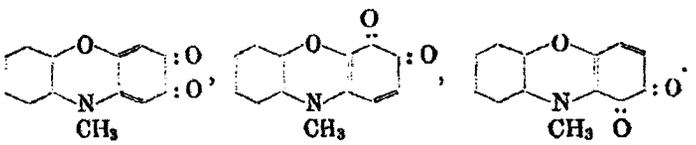
Das bei der Reaction gebildete Methylamin wurde nach dem Zusatz von Natronlauge und Zinkstaub [1]) mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Das Platinsalz schmolz bei 224—225° unter Zersetzung; es zeigt bei raschem Erhitzen einen höheren Schmelzpunkt.

0.1375 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0569 g Pt.

$C_2H_{12}PtCl_6$. Ber. Pt 41.29. Gef. Pt 41.38.

Constitution des *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinons.

Möglich erscheinen folgende 3 Formeln:

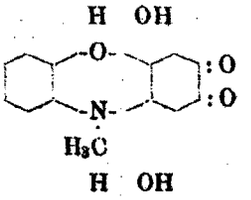


Die erste von diesen hat sich als richtig erwiesen, sie war auch schon in einer früheren Arbeit über das *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon [2]) als die wahrscheinlichste bezeichnet worden. Schon früher (loc. cit.) war gefunden worden, dass diese Chinone durch Aetzalkalien leicht zersetzt werden. Diese Zersetzung schien ein Mittel zu bieten, die Constitution aufzuklären, und dies war auch in der That der Fall.

[1]) Der Zinkstaub verhindert die Oxydation des Methylamins durch das überschüssige Kaliumferricyanid. Man erhält ohne diesen Zusatz ein Gemenge von Ammoniak und Methylamin.

[2]) Diese Berichte 31, 500.

Uebergiesst man das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon in gepulvertem Zustand mit starker Natronlauge und erwärmt gelinde, so löst es sich mit dunkelvioletbrauner Farbe auf, die Lösung wird bald heller und scheidet ein rothes Krystallpulver ab. Die Spaltung erfolgt in folgender Weise:



in Methyl-*o*-aminophenol und Dioxychinon. Das jedenfalls zunächst entstehende Dioxy-*o*-chinon lagert sich in das von Nietzki und Schmidt[1]) entdeckte *p*-Dioxychinon um, unter Verschiebung eines Hydroxylwasserstoffatomes an das dazu in Metastellung befindliche Chinonsauerstoffatom:



Das erhaltene Dioxychinon zeigt mit einem nach Nietzki und Schmidt dargestellten Dioxychinon eine so weitgehende Uebereinstimmung[2]), dass man beide Körper für identisch halten muss. Verglichen wurden die freien Chinone, sie zeigten die gleiche Löslichkeit in Methylalkohol und krystallisirten gut daraus in schwarzbraunen Rhomben; verglichen wurden ferner die Natriumsalze, die Baryumsalze und die aus beiden dargestellten Dianilidochinone.

Das Dioxychinon gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2233 g Sbst.: 0.4208 g CO_2, 0.0664 g H_2O.

$C_6H_4O_4$. Ber. C 51.41, H 2.88.
Gef. » 51.39, » 3.33.

Das bei der Spaltung entstandene Methyl-*o*-aminophenol wurde in Substanz oder in Form des oben beschriebenen Nitrosamins isolirt.

Es lag nun nahe, den Versuch zur Synthese des *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinons aus Methyl-*o*-aminophenol und Dioxychinon auszuführen. Das Dioxy-*p*-chinon müsste dann wieder in Dioxy-*o*-chinon übergehen und mit den beiden Hydroxylgruppen in Reaction treten. Diese Ansicht wird gestützt durch die Beobachtung von Nietzki und

[1]) Diese Berichte 21, 2374; 22, 1654.

[2]) Geringe Unterschiede, welche vielleicht in einer Verunreinigung ihren Grund haben, sind vorhanden, es wird eventuell darüber nähere Mittheilung erfolgen.

Hasterlik [1]), welche beobachteten, dass sich das Dioxy-*p*-chinon dem *o*-Phenylendiamin gegenüber wie ein *o*-Chinon verhält, indem dieses damit das von O. Fischer und E. Hepp[2]) auf anderem Wege erhaltene Dioxyphenazin bildet; in diesem Falle reagiren die beiden Ketogruppen.

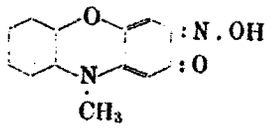
Einige Versuche in kleinem Maassstab unter verschiedenen Bedingungen ergaben als Hauptproduct einen schwarzen, schwer löslichen, amorphen Körper, doch konnte mit Chloroform ein Auszug gewonnen werden, welcher die Farbe des *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinons zeigte, er gab beim Verdunsten einen rothen Rückstand, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure dunkelroth löste, die Lösung wurde mit Wasser gelbroth und zeigte mit Zinnchlorür-Lösung die charakteristische blaue Farbe. Es wird hierdurch sehr wahrscheinlich, dass in der That das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon entsteht.

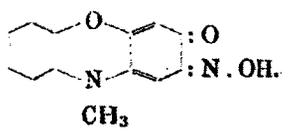
Weitere Versuche über diese Reaction wurden mit Rücksicht auf Hrn. Kehrmann[3]) nicht vorgenommen, welcher die Bearbeitung dieses Gebietes schon vor 6 Jahren in Aussicht stellte.

N-Methylphenoxazin-*o*-chinon und Hydroxylamin.

Das Chinon wurde mit salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Suspension zuerst gekocht und dann wegen des heftigen Stossens 30 Stunden[4]) auf 65° erwärmt. Es war nur ein Monoxim entstanden, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt und aus Holzgeist umkrystallisirt wurde.

Für dasselbe kommt eine der beiden folgenden Formeln in Betracht:





Die Substanz wurde zur Analyse im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1719 g Sbst.: 0.4044 g CO_2, 0.0713 g H_2O.

0.1133 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{13}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 64.41, H 4.17, N 11.59.
Gef. » 64.15, » 4.64, » 11.35.

Das Monoxim bildet ein rothbraunes Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Prismen oder Blättchen bestehend erweist. Es ist ziemlich leicht löslich in Eisessig mit gelbrother

[1]) Diese Berichte 24, 1337. [2]) Diese Berichte 23, 843.

[3]) Diese Berichte 26, 2376.

[4]) Die Bildung des Monoxims ist schon nach kurzer Zeit erfolgt, es entsteht mit Zinnchlorür in einer Probe nur mehr eine schwache Rosafärbung, welche bald verschwindet.

Farbe, schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether, sehr schwer in Ligroïn. Leicht löst es sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Essigsäure in rothgelben Flocken gefällt. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in die Componenten zerlegt. Es färbt sich bei 185° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 200—201°.

Trotz vieler auf die Bildung eines Dioxims abzielender Versuche konnte ein solches doch bis jetzt noch nicht in reinem Zustande gefunden werden. Die saure Oximirung führte nur zur Bildung eines Monoxims, bei höherer Temperatur im Rohr trat Zersetzung ein; die Einwirkung des Hydroxylamins in alkalischer Lösung führt zu einem gelben, krystallinischen, nicht einheitlichen Körper, dessen hoher Stickstoffgehalt auf die Bildung des Dioxims hinweist. Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = 16.37 pCt. N. Sechs N-Bestimmungen gaben zwischen 14.18 und 15.14 pCt. liegende Werthe.

Mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, giebt diese Substanz das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon, während beim Erhitzen mit Eisessig das Monoxim zu entstehen scheint.

N-Methylphenoxazin-*o*-chinon und *o*-Aminophenol.

Lässt man diese beiden Körper im Verhältniss von 1:2 Molekülen auf einander in Eisessiglösung einwirken, so werden schon bei Wasserbadtemperatur reichliche Mengen des von P. Seidel[1]) als Triphendioxazin erkannten Körpers gebildet. Die Bildungsweise dieser Substanz aus dem *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon ist verständlich, wenn man die nahen Beziehungen des Letzteren zum *p*-Dioxychinon berücksichtigt[2]).

Daneben entstehen noch andere, weniger gut definirbare Substanzen. Das Triphendioxazin gab nach entsprechender Reinigung folgende Zahlen:

0.1447 g Sbst.: 0.4007 g CO_2, 0.0523 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 75.47, H 3.52.
Gef. » 75.52, » 4.05.

N-Methyltriphenazinoxazin

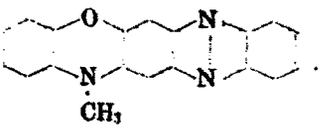
bildet sich leicht und in guter Ausbeute beim Erwärmen von *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon mit der berechneten, in wenig Alkohol gelösten Menge *o*-Phenylendiamin auf dem Wasserbade. Die violette Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Brei grünglänzender Nadeln, welche ein unbeständiges Acetat darstellen; man saugt ab und wäscht

[1]) Diese Berichte 23, 138.

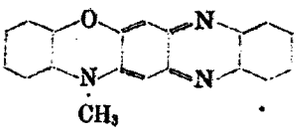
[2]) Vergl. O. Fischer und C. Hepp, diese Berichte 28, 296. Kehrmann und Bürgin, diese Berichte 29, 2077.

der Reihe nach mit Eisessig, verdünnter Essigsäure und Wasser. Auf diese Weise erhält man direct die Base, welche nach dem Trocknen aus Benzol unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so orangegelbe Nädelchen, welche büschelförmig gruppirt sind. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sie gerade Auslöschung.

Der Körper hat folgende Constitution:



Die ebenfalls noch mögliche und aus der Bildungsweise direct folgende Formel:



ist weniger wahrscheinlich, wegen der Beständigkeit gegen Aetzalkalien, es wäre die Bildung von Methyl-*o*-aminophenol und Dioxyphenazin zu erwarten. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wurde die Substanz aber nicht merkbar angegriffen.

0.1768 g Sbst.: 0.4974 g CO_2, 0.082 g H_2O.
0.1361 g Sbst. (bei 115—120° getr.): 0.3835 g CO_2, 0.0575 g H_2O.
0.1388 g Sbst. (bei 115—120° getr.): 18.4 ccm N (25°, 735 mm).

$C_{19}H_{13}ON_3$. Ber. C 76.19, H 4.38, N 14.07.
Gef. » 76.72, 76.84, » 5.19, 4.73, » 14.28.

Die Base schmilzt bei 250°, bei höherer Temperatur sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. In Benzol ist die Base ziemlich gut löslich, diese Lösung ist gelb mit hellgrüner Fluorescenz; auf Zusatz von Alkohol wird die Lösung orangegelb und zeigt gelbe Fluorescenz. In Aether ist sie schwer löslich, sehr schwer in Ligroïn; diese Lösungen sind gelb mit hellgrüner Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure und in concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung mit schön blauer Farbe, welche beim Verdünnen violet wird. In Eisessig löst sich das Azin mit schön violetrother Farbe, welche beim Zusatz von Wasser mehr blau wird, bei weiterem Zusatz aber in Roth übergeht, indem sich gleichzeitig rothe Flocken abscheiden.

N-Methyltriphenoxazinphenylazoniumchlorid.

Dieser Farbstoff entsteht leicht bei der Einwirkung von in Eisessig suspendirtem *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon auf in wenig Alkohol

gelöstes *o*-Aminodiphenylamin nach der von Witt[1]) entdeckten Reaction. Beim Erwärmen färbt sich das Gemisch rasch violetblau. Die mit Wasser verdünnte und mit etwas Salzsäure versetzte Lösung scheidet alsbald das Azoniumchlorid in kleinen, broncegläuzenden, zu Aggregaten vereinigten Nädelchen in reichlicher Menge ab. In Wasser und Alkohol löst sich das Salz violetblau, letztere Lösung zeigt deutlich rothe Fluorescenz.

Zur Analyse wurde das Salz einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

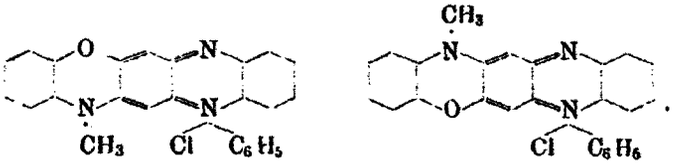
0.1694 g Sbst.: 0.4548 g CO_2, 0.0758 g H_2O.

0.1611 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 733 mm).

0.1544 g Sbst.: 0.0573 g AgCl (Glühen mit Kalk).

$C_{25}H_{18}ON_3Cl$. Ber. C 72.85, H 4.41, N 10.22, Cl 8.60.
Gef. » 73.22, » 5.01, » 9.76, » 9.17.

Das Salz hat eine von den beiden folgenden Formeln, zwischen denen eine Entscheidung zunächst nicht möglich war:



Diese Verbindung ist die einzige, den Oxazin- und Phenylazonium-Ring gleichzeitig enthaltende, welche man bis jetzt kennt.

In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure löst sich das Salz mit rein blauer Farbe, welche beim Zusatz von Wasser in Violet übergeht. Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base[2]) löst sich in Benzol mit violetstichig rother Farbe, diese Lösung zeigt besonders auf Zusatz von Ligroïn eine starke ziegelrothe Fluorescenz.

Das Platindoppelsalz erhält man als blauen voluminösen Niederschlag, welcher sich bei sehr starker Vergrösserung als aus Nädelchen bestehend erweist. Es ist in reinem, heissem Wasser etwas löslich mit violetblauer Farbe. Nach dem Zerreiben bildete es ein dunkelviolettes Pulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

0.1496 g Sbst.: 0.0249 g Pt.

$C_{50}H_{36}O_2N_6PtCl_6$. Ber. Pt 16.79. Gef. Pt 16.64.

Aus der essig-salz-sauren Mutterlauge des oben beschriebenen Azoniumchlorides erhält man durch fractionirte Fällung mit Kochsalzlösung zunächst noch weitere Krystallisationen des oben beschriebenen Azoniumchlorids, die letzten Fractionen bestehen aber aus dem

[1]) Diese Berichte 20, 1183.

[2]) Diese Base soll noch näher untersucht werden.

Salz einer anderen Base. Dieses Salz bildet violetglänzende, blaue Nadeln, welche mit blauer Farbe in Wasser und mit grünlich-blauer Farbe in Alkohol löslich sind. Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base löst sich in Benzol gelbroth, verdünnte Lösungen sind gelb, ohne violetten Stich. Alle diese Lösungen fluoresciren nicht. Zu einer näheren Untersuchung war das Material nicht ausreichend.

Es sei noch mitgetheilt, dass es gelungen ist, aus *o*-Aminophenol einen Körper zu erhalten, welcher nach seinem Verhalten das Phenoxazin-*o*-chinon ist; Näheres darüber wird folgen.

Zum Schlusse benütze ich auch diese Gelegenheit, Hrn. Professor Dr. O. Fischer in Erlangen für die mir gewährte Unterstützung, sowohl durch Rathschläge als auch durch Ueberlassung werthvoller Präparate, meinen besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Regensburg, den 6. December 1899. Privatlaboratorium.

518. P. Friedländer: Ueber die Umlagerung von 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole.

[Mittheilung aus dem k. k. technolog. Gewerbemuseum in Wien.]

(Eingegangen am 8. December.)

Im Heft 15 dieser Berichte (S 2876) theilt C. Graebe die Resultate einer Untersuchung mit, die er über Umwandlungsproducte des 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalins mittels schwach rauchender Schwefelsäure ausführte. Beide Verbindungen lagern sich hierbei nach den Angaben des D. R.-P. 90414 und 91391 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in alkalilösliche Körper von der gleichen Zusammensetzung um, welche als 8- resp. 5-Nitro-1.4-nitrosonaphtole aufgefasst werden müssen. Ich bin schon vor einiger Zeit im Verein mit Hrn. C. Scherzer zu dem gleichen Ergebniss gekommen und möchte hier nur, um Wiederholungen zu vermeiden, einige Resultate mittheilen, die nicht in den Rahmen der Graebe'schen Arbeit fallen dürften. Die Weiterführung der Untersuchung habe ich mit Rücksicht auf die in Aussicht gestellte ausführliche Publication aufgegeben.

Die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (von 12—24 pCt. Schwefelsäureanhydrid) auf 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin nahmen wir im Wesentlichen nach den Patentangaben bei mässiger Temperatur (40—50°) vor, fanden es aber zweckmässig, die Reaction nicht bis zur völligen Umsetzung (Alkalilöslichkeit) zu führen, da sonst die Reactionsproducte stärker gefärbt und schwieriger zu reinigen sind und die ohnehin nicht quantitative Ausbeute durch Bildung leicht löslicher

Sulfosäuren verringert wird. Letztere gehen beim Eingiessen in Wasser in's Filtrat und lassen sich darin durch Erwärmen mit etwas Salpetersäure leicht und glatt in dieselben Trinitronaphtole überführen die bei der Nitrirung der Hauptreactionsproducte, der beiden Nitronitrosonaphtole, entstehen; sie sind daher wohl als 8- resp. 5-Nitro-1.4-nitrosonaphtol-2-sulfosäuren aufzufassen. Die Reinigung der Nitronitrosonaphtole selbst erfolgt zweckmässig durch Umlösen mittels Kalkmilch, wobei gefärbte Verunreinigungen zurückbleiben, und Umkrystallisiren der wieder ausgefällten Substanzen aus Alkohol oder Eisessig. Bei dem Derivat des 1.5-Dinitronaphtalins lässt sich auch die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes in starker Kalilauge zur Reindarstellung benutzen.

Hinsichtlich der Eigenschaften und der Zusammensetzung der Umlagerungsproducte stimmen unsere Beobachtungen mit denen Graebe's und der D. R.-P. 90414, 91391 überein.

0.2285 g Sbst.: 0.4405 g CO_2, 0.0570 g H_2O.
0.1568 g Sbst.: 0.3159 g CO_2, 0.0399 g H_2O.

$C_{10}H_5(NO_2)(NO)OH$. Ber. C 55.04, H 2.75.
Gef. » 54.98, 54.94, » 2.98, 2.82.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung des 1.5-Derivates mit Benzoylchlorid entsteht ein schwer verseifbares Benzoylderivat — gelblich-weisse, schwer lösliche Nadeln (aus Xylol) vom Schmp. 194°. Das sehr ähnliche Benzoylproduct des 1.8-Derivats schmilzt bei 210°.

4.5- und 4.8-Dinitro-α-naphtol.

Bei vorsichtiger Einwirkung von Oxydationsmitteln gehen beide Nitrosonitronaphtole, wie zu erwarten, in die entsprechenden, bisher noch nicht beschriebenen Dinitronaphtole über. Am besten eignet sich hierfür alkalische Ferricyankaliumlösung. Erwärmt man in ätzalkalischer Lösung mit etwas mehr, als den berechneten Mengen rothen Blutlaugensalzes (ca. 3 Th.), so tritt eine deutliche Farbenveränderung ein und beim Abkühlen scheiden sich die Kaliumsalze der gebildeten Dinitronaphtole in glänzenden, metallisch schimmernden Blättchen aus (bei der 1.8-Verbindung erst nach längerer Zeit). Die Dinitronaphtole selbst sind schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und krystallisiren in strohgelben Nadeln vom Schmp. 230° (1.4.5) und 135° (1.4.8).

0.1797 g Sbst.: 0.3374 g CO_2, 0.0420 g H_2O.
0.1822 g Sbst.: 0.3422 g CO_2, 0.0442 g H_2O.
0.1486 g Sbst.: 16.2 ccm N (743 mm, 22°).
0.5070 g Sbst.: 54.8 ccm N (758 mm, 22°).

$C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. Ber. C 51.28, H 2.56, N 11.96.
Gef. » 51.22, 51.20, » 2.69, 2.59, » 12.13, 11.99.

Beide Verbindungen färben Wolle im sauren Bade nur sehr schwach an; sie sind kaum als Farbstoffe zu bezeichnen, ebensowenig wie die Nitronitrosonaphtole, ein Verhalten, das mit der Parastellung der Nitro- resp. Nitroso-Gruppe zum Hydroxyl durchaus im Einklang steht. Dagegen färben die aus ihnen durch Nitrirung entstehenden Trinitronaphtole Wolle in saurem Bade intensiv mit der Nuance von Naphtolgelb an; sie sind zweifellos Dinitroderivate des Orthonitro-α-naphtols. Auf die Identität der aus 1.8-Nitronitroso-4-naphtol entstehenden Trinitroverbindung mit der durch Nitriren von 2.4-Dinitronaphtol erhaltenen (Ekstrand, Kehrmann und Haberkant[1]) wurde bereits von Graebe hingewiesen. Das aus 1.5-Nitronitrosonaphtol entstehende ist in der That, wie Graebe vermuthet, ein isomeres Trinitronaphtol (Schmp. 175°).

0.1594 g Sbst.: 0.2510 g CO_2, 0.0262 g H_2O.
0.4794 g Sbst.: 65.8 ccm N (747 mm, 23°).
$C_{10}H_4(NO_2)_3OH$. Ber. C 43.01, H 1.79, N 15.05.
Gef. » 42.94, » 1.82, » 15.11.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_4(NO_2)_3OK$ (gef. K 12.22, ber. 12.30), zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit aus. Es wird durch Essigsäure nicht zersetzt.

8-Amido-α-naphtochinon.

Die leichte Abspaltbarkeit einer (Para-) Amidogruppe aus dem Reductionsproduct des 1.8-Nitronitrosonaphtols (1.8-Diamidonaphtol) wurde schon von Graebe constatirt. Dieselbe Reaction zeigt, wenn auch nicht ganz so leicht, das 1.5-Diamidonaphtol. Seine salzsaure Lösung färbt sich mit Eisenchlorid in der Kälte tiefblau (Chinonimidbildung), beim Erwärmen roth, beim Erkalten scheiden sich schöne Krystalle einer neuen Verbindung aus, die sich aus Eisessig umkrystallisiren lassen und nach Eigenschaften und Zusammensetzung als Amidonaphtochinon anzusprechen sind.

0.1634 g Sbst.: 0.4272 g CO_2, 0.0623 g H_2O.
0.1521 g Sbst.: 0.3861 g CO_2, 0.0584 g H_2O.
0.1480 g Sbst.: 10.5 ccm N (741 mm, 20°).
0.2220 g Sbst.: 16.5 ccm N (749 mm, 22°).
$C_{10}H_5(NH_2)O_2$. Ber. C 69.36, H 4.04, N 8.09.
Gef. » 69.18, 69.23, » 4.11, 4.26, » 8.25, 7.87.

Amidonaphtochinon schmilzt unter Zesetzung bei ca. 180°; es löst sich in starker Schwefelsäure zu einem fast farblosen, krystallisirenden Salz, das durch Wasser unter Rothfärbung dissociirt wird. Eine auch nur leidlich glatte Ueberführung in Juglon gelang trotz vielfach variirter Versuche nicht.

---

[1]) Diese Berichte 31, 2420.

Einige Bemerkungen über die Darstellung der für obige Substanzen als Ausgangsmaterialien verwendeten Dinitronaphtaline mögen hier Platz finden. Die ursprünglichen Darstellungsmethoden von **Aguiar, Beilstein und Kuhlberg** resp. **Beilstein und Kurbatow**[1]) sind neuerdings von **Ch. Gassmann**[2]) wesentlich verbessert worden. Aber auch sein Verfahren ist für die Herstellung grösserer Quantitäten im Laboratorium nicht sehr bequem. Zweckmässig geht man hierfür vom Mononitronaphtalin aus, löst dasselbe in ca. 4—5 Th. concentrirter Schwefelsäure und nitrirt unter Kühlung bei 0° mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure (aus 1 Th. HNO_3 spec. Gewicht 1.4 + 2 Th. H_2SO_4). Die anfangs rothe Lösung wird durch ausgeschiedenes Dinitronaphtalin dickbreiig und weiss. Es entstehen hierbei **ausschliesslich** 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin (annähernd im Verhältniss von 2:1); die Angabe des D. R.-P. 96227 der Farbwerke vorm. **Meister, Lucius & Brüning**, dass sich hierbei auch 1.3-Dinitronaphtalin bilde, beruht auf einem Irrthum, der wohl dadurch hervorgerufen wurde, dass zum Nitriren mehr Salpeterschwefelsäure, als theoretisch erforderlich, vorgeschrieben wird, die das Entstehen verschiedener Trinitronaphtaline bedingt. An Stelle des unbequemen Extrahirens mit Aceton lässt sich zur Trennung der beiden Dinitronaphtaline besser technisches Pyridin benutzen. Löst man das trockne Nitrirungsgemisch in 6 Th. in der Hitze, so krystallisirt beim Erkalten fast alles 1.5-Dinitronaphtalin chemisch rein vom Schmp. 211° heraus (löslich in ca. 10 Th. heissem, in ca. 125 Th. kaltem Pyridin), während sich 1.8-Dinitronaphtalin (löslich in ca. 1.5 Th. heissem und in ca. 10 Th. kaltem Pyridin) erst nach dem Abdestilliren auf etwa $^1/_3$ des Volums in dicken, gestreiften Tafeln, Schmp. 172°, ausscheidet. Endlich lässt sich auch die sehr verschiedene Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure zur Trennung verwenden; man löst zu dem Zweck 100 g Mononitronaphtalin in 600 g Schwefelsäure (66° B.), nitrirt zunächst in der Kälte mit 52 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 260 g Schwefelsäure und erwärmt dann auf 80—90° bis zur vollständigen Lösung der ausgeschiedenen Dinitrokörper. Beim Erkalten auf 20° scheidet sich fast sämmtliches 1.5-Dinitronaphtalin in schönen Nadeln aus, die sich über Asbest leicht absaugen lassen und fast chemisch rein sind. 1.8-Dinitronaphtalin wird aus dem schwefelsauren Filtrat ausgefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Diese Art der Trennung gestattet eine bequeme Darstellung des **1.3.8-Trinitronaphtalins**, das sich als ausschliessliches Product beim Weiternitriren von 1.8-Dinitronaphtalin bildet. Man braucht nur die, wie oben beschrieben, erhaltene schwefelsaure Lösung mit

[1]) Diese Berichte 5, 372. Ann. d. Chem. 169, 86; 202, 219.
[2]) Diese Berichte 29, 1244.

der entsprechenden Menge Salpeterschwefelsäure (33 g HNO_3 spec. Gewicht 1.4 + 100 H_2SO_4) in der Kälte zu versetzen, so scheidet sich der Trinitrokörper krystallinisch aus und wird durch Absaugen über Asbest direct rein erhalten.

Die Verbindung zeigt ein sehr auffallendes Verhalten gegen Sulfite, wie es meines Wissens bisher an einem Nitrokörper noch nie beobachtet wurde. Es löst sich nämlich in Bisulfit, sowie namentlich in neutralem Ammoniumsulfit in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit rother Farbe, offenbar unter Bildung eines Additionsproducts. Beim Erwärmen mit Säuren scheiden sich weisse Nadeln der unveränderten Verbindung (Schmp. 218°. Ber. N 15.95, gef. N 15.67) aus. Beim Erhitzen mit Bisulfit tritt die zu erwartende Reduction zu schwer isolirbaren Amidosulfosäuren ein.

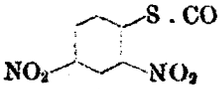
---

519. O. Kym: Zur Kenntniss einiger amidirter α-Phenyl-Benzthiazolderivate.

(Eingegangen am 9. December.)

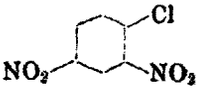
Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten einige Benzoxazol- und Benzamidazol-Derivate beschrieben [1]). Im Anschluss daran lasse ich nun noch die Darstellung einiger analoger Benzthiazolderivate folgen.

Thiobenzoësäure-dinitrophenylester,



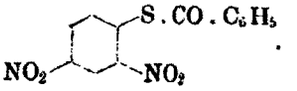
wurde auf verschiedene Weise darzustellen versucht. Durch Erwärmen von Dinitrothiophenol mit Benzoylchlorid war der Ester nicht erhältlich. Bessere Resultate lieferte die Methode von Schotten-Baumann, doch war die Ausbeute bei Verwendung grösserer Mengen Dinitrothiophenol wenig befriedigend.

In ausgezeichneter Ausbeute und direct schön krystallisirt erhält man den Thioester dagegen durch blosses Vermischen einer alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol (1 : 2 : 4) mit einer alkoholischen Lösung von thiobenzoësaurem Kalium:



+ $KS.CO.C_6H_5$

= KCl +



.

[1]) Diese Berichte 32, 1427, 2178.

Der Versuch, Schwefel auf diese Weise in den Benzolkern einzuführen, gelang über Erwarten gut.

11.5 g Dinitrochlorbenzol, gelöst in kaltem Alkohol, werden mit einer kalten, alkoholischen Lösung von 10 g Kaliumthiobenzoat[1]) vermischt. Die Mischung färbt sich zunächst rothgelb, trübt sich dann und wird bald ganz erfüllt von langen, gelben, glänzenden Krystallnadeln. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction beendigt. Die Krystalle werden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen (zur Entfernung von unverändertem Kaliumthiobenzoat und Chlorkalium) und auf Thon getrocknet. Man erhält so hellgelbe, lange Nadeln, untermischt mit einer geringen Menge eines stärker gelben, krystallinischen Pulvers. Zur Trennung von demselben eignet sich am besten Aceton, worin sich die Nadeln beim Erwärmen leicht lösen, während das gelbe Pulver ungelöst zurückbleibt. Auf Zusatz von Wasser zur filtrirten Acetonlösung bis zur beginnenden Trübung scheiden sich reichlich blassgelbe, glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 111—112° aus. Zur Analyse werden die Nadeln zweckmässig nochmals aus wenig unverdünntem Aceton oder Eisessig umkrystallisirt; beim Ausspritzen mit Wasser aus Aceton scheint der Körper mit ½ Mol. Wasser zu krystallisiren. Darauf deuten die Analysen.

$C_{13}H_8O_5N_2S$. Ber. C 51.31, H 2.63.
Gef. » 51.13, » 2.53.

$C_{13}H_8O_5N_2S + ½$ Mol. Wasser (Subst. mit Wasser aus Aceton gespritzt).
Ber. C 49.85, H 2.84.
Gef. » 50.28, » 2.93.

In kaltem Alkohol ist der Thiobenzoësäure-Dinitrophenylester fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. Durch wässrige Natronlauge wird der Ester beim Erwärmen verseift; noch besser durch Alkohol und Natronlauge in der Kälte. Die beiden Verseifungsproducte, Dinitrothiophenol und Benzoësäure, wurden isolirt und durch ihre resp. Schmelzpunkte und sonstiges Verhalten als solche charakterisirt.

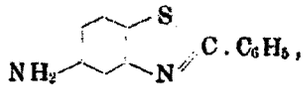
Aus 11.5 g Dinitrobenzol erhielt ich 15 g einmal umkrystallisirten Thiobenzoësäure-dinitrophenylester.

Das als Nebenproduct entstehende, in warmem Aceton ungelöst zurückbleibende, gelbe, krystallinische Pulver erwies sich als Tetranitro-diphenylsulfid. Erwärmt man die alkoholischen Lösungen von Dinitrochlorbenzol und Kaliumthiobenzoat bis zum Kochen, so bildet sich bis zu 50 pCt. Tetranitro-diphenyldisulfid.

---

[1]) Kaliumthiobenzoat wird in genügender Reinheit erhalten durch Eintragen von 20 g Benzoylchlorid in eine kalte alkoholische Lösung von 26 g Kalihydrat, gesättigt mit Schwefelwasserstoff. Von abgeschiedenem Chlorkalium wird abfiltrirt und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Ausbeute 27 g rohes Kaliumthiobenzoat.

α-Phenyl-*m*-Amidobenzthiazol,



wird am besten durch vorsichtige Reduction des oben beschriebenen Thioesters nach der Methode von Nietzki[1]) erhalten. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln entwickelt sich dabei schon in der Kälte stets deutlich wahrnehmbar Schwefelwasserstoff. Der feingepulverte Thioester wird schliesslich über Nacht unter Wasserkühlung mit dem Reductionsgemisch stehen gelassen; zur völligen Beendigung der Reduction muss anderen Tags auf dem Wasserbad noch kurz erwärmt werden, sodass die Mischung eben heiss wird. Man erhält so ein gelblich-weisses Zinndoppelsalz, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich aber in heissem mit intensiv gelber Farbe löst. (Die gelbe Farbe bleibt auch bestehen, wenn das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird.) Die filtrirte, gelbe Lösung wird heiss in überschüssige, heisse Natronlauge gegossen. Die freie Base scheidet sich dann als voluminöser, flockiger Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt (Filtrat A.) und mit wenig warmem Aceton auf dem Filter aufgenommen. Die Lösung ist gelb und zeigt grüne Fluorescenz; sie wird in der Wärme bis zur beginnenden Krystallabscheidung mit Wasser versetzt. Es schieden sich gelblich-grüne Krystallblättchen reichlich aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton oder verdünntem Alkohol den festen Schmp. 201—202° zeigen.

$C_{13}H_{10}N_2S$. Ber. C 69.01, H 4.43.
Gef. » 69.35, » 4.65.

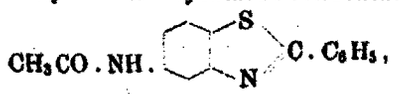
Die Ausbeute an reinem Amidothiazol ist wenig befriedigend; sie beträgt etwa 20 pCt. vom angewandten Thioester. In kochendem Alkohol ist die Base ziemlich schwer löslich, leichter in heissem Chloroform, wenig löslich in Aether. Sämmtliche Lösungen zeigen gelblich-grüne Fluorescenz. In verdünnter Salzsäure löst sich das Amidothiazol leicht; auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure fällt aus der Lösung ein weisses, krystallisirtes, schwer lösliches Sulfat aus.

Das Filtrat scheidet beim Erkalten reichlich grünliche, ganz feine Nadeln ab, die sich in viel kochendem Wasser lösen und, daraus rein krystallisirt, den Schmp. 216—217° zeigen. Da diesem Körper stets noch etwas von dem bei 201—202° schmelzenden Thiazol hartnäckig anhaftet, so ist dessen Reindarstellung mit grossen Verlusten verbunden; er entsteht stets in erheblicher Menge. Weitere Versuche haben ergeben, dass der Körper vom Schmp. 216—217° sich durch

[1]) Diese Berichte 30, 539.

energische Reduction (Kochen mit Zinn und concentrirter Schwefelsäure) glatt in das gewünschte Amidothiazol vom Schmp. 201—202° überführen lässt. Indessen gelang es nicht, durch Abänderung der Reductionsbedingungen seine Bildung auszuschliessen.

α-Phenyl-*m*-Acetylamidobenzthiazol,



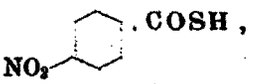
wird glatt erhalten beim Uebergiessen der Thiobase mit Essigsäureanhydrid. Die Base löst sich darin unter Erwärmung und scheidet sich gleich darauf wieder weiss krystallisirt ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Acetylderivat in glänzenden, weissen Nadeln vom festen Schmp. 192—193°.

$C_{15}H_{12}ON_2S$. Ber. C 67.16, H 4.48, S 11.94.
Gef. » 67.26, » 4.31, » 11.82.

Alkoholische und ätherische Lösungen des Acetylderivates zeigen ganz schwache, violette Fluorescenz.

Um auf analoge Weise zu einem auch im *α*-Phenylkern amidirten Benzthiazol zu gelangen, war es nothwendig, zunächst die

p-Nitrothiobenzoësäure,

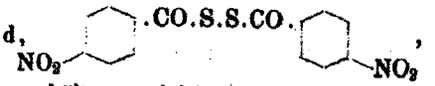


darzustellen. Diese Säure wird leicht auf folgende Weise erhalten: 5 g Kalihydrat, gelöst in möglichst wenig Wasser, werden mit etwa 100 g Alkohol versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Diese kalte, alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat wird dann unter Umschütteln und Wasserkühlung mit einer kalten, benzolischen Lösung von 8 g *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich sogleich dunkelgelb und scheidet reichlich Chlorkalium ab. Davon wird abfiltrirt und die gelbe, alkoholische Lösung bei etwa 50° auf dem Wasserbade eingeengt; sie färbt sich dabei röthlich-gelb, ohne sich erheblich zu zersetzen. Bei genügender Concentration erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer compacten Masse gelber Krystallblättchen. Diese werden auf Thon von noch anhaftender Mutterlauge getrennt. (Ausbeute an rohem, trocknem, *p*-nitrothiobenzoësaurem Kalium 10 g.) In warmem Wasser löst sich das so dargestellte Kaliumsalz mit dunkelgelber Farbe unter Zurücklassung einer geringen Menge harziger, brauner Substanz. Es kann daraus, oder besser aus heissem Alkohol, in Gestalt glänzender, messinggelber Blättchen krystallisirt erhalten werden.

Fügt man zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes verdünnte Salzsäure, so fällt die *p*-Nitrothiobenzoësäure als ganz blassgelblicher, flockig-krystallinischer, voluminöser Niederschlag aus. Auf Zusatz von Lauge löst er sich wieder glatt, mit stark gelber Farbe. In

kochendem Wasser schmilzt die Säure zunächst zu einem gelben Oel, das sich nur schwierig und nicht ohne theilweise Zersetzung löst. Aus salzsäurehaltigem Wasser kann die Säure in Gestalt langer, feiner, gelblich-weisser Nadeln erhalten werden. Die beste Reinigungsmethode ist jedoch mehrmaliges Lösen in Lauge, Filtriren und Fällen mit verdünnter Salzsäure. Auf Thon lässt sich die Nitrothiosäure unverändert trocknen; ihr Schmp. liegt zwischen 90—95°, ganz scharf konnte er nicht bestimmt werden.

Um ein ganz reines, zur Analyse besser geeignetes Material zu erhalten, wurde die *p*-Nitrothiobenzoësäure in ihr

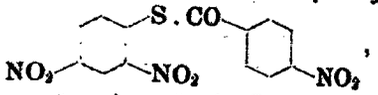
Disulfid,  ,

übergeführt. Dieses erhält man leicht in reiner Form, wenn man eine klare, alkoholische Lösung der Nitrothiobenzoësäure mit verdünnter Salzsäure versetzt (ohne dass eine Fällung entsteht) und zur klaren Lösung ganz wenig Eisenchloridlösung zugiebt. Das Disulfid scheidet sich dann sehr rasch ab, in Gestalt weisser, glänzender Krystalle. Fügt man zuviel Eisenchlorid zu, so entsteht eine weisse, gallertartige Fällung, die schwer in die krystallisirte Form überzuführen ist. Das Disulfid wird in warmem Aceton gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Krystallabscheidung mit Wasser versetzt. Glänzende, gelblich-weisse, grosse Blättchen. Zur völligen Reinigung werden diese in Chloroform gelöst und zur warmen Lösung Alkohol bis zur Krystallabscheidung zugegeben. Die Blättchen zeigen dann den festen Schmp. 182—183°. Kurz vor dem Schmelzen sintern sie. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser tritt leicht Verschmierung ein.

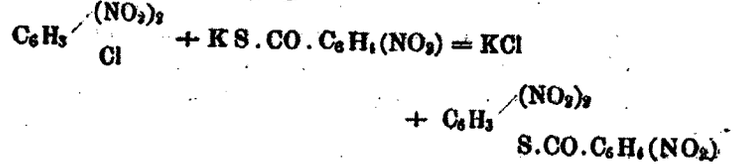
$C_{14}H_8O_6N_2S_2$. Ber. C 46.15, H 2.19, S 17.59.
Gef. » 46.20, » 2.40, » 17.44.

Durch alkoholische Kalilauge wird das Disulfid bei etwa 50° wieder glatt zur Nitrothiobenzoësäure aufgespalten.

p-Nitrothiobenzoësäure-dinitrophenylester,

 ,

wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von *p*-nitrothiobenzoësaurem Kalium (10 g) vermischt mit einer kalten, alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol (8 g).



Zur Lösung des Dinitrochlorbenzols ist viel Alkohol zu verwenden, da sonst durch die wässrige Lösung des nitrothiobenzoësauren Kaliums das Dinitrochlorbenzol unverändert ausgefällt wird. Die Mischung färbt sich gelb, trübt sich nach einigen Minuten und scheidet dann sehr reichlich blassgelbe Kryställchen ab. Wenn nach einigen Stunden keine weitere Abscheidung mehr erfolgt, wird abfiltrirt, die hellgelben Krystalle werden mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Beim Erwärmen mit Aceton lösen sich die Krystalle leicht, bis auf eine nicht unerhebliche Menge Tetranitrodiphenyldisulfid, das sich als Nebenproduct bildet. Die erkaltete Acetonlösung wird filtrirt, wobei fast alles Disulfid auf dem Filter bleibt, und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallabscheidung mit Wasser versetzt. Es scheiden sich dann, ohne dass sich die Flüssigkeit trübt, reichlich blassgelbe, glänzende Blättchen ab. Durch mehrmaliges rasches Umkrystallisiren aus ganz wenig unverdünntem Aceton oder auch Eisessig wird der Nitrothiobenzoësäureester in Gestalt glänzender, gelblichweisser Blättchen vom festen Schmp. 139—140° erhalten. Auch hier deuten die Analysen darauf hin, dass die aus Aceton ausgespritzten Krystalle ein Molekül Wasser halten.

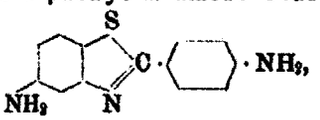
$C_{13}H_7O_7N_3S$. Ber. C 44.70, H 2.56.
Gef. » 44.06, » 2.20.

$C_{13}H_7O_7N_3S + H_2O$. (Mit Wasser aus Aceton ausgespritzt.)
Ber. C 42.51, H 2.46.
Gef. » 42.72, » 2.75.

Beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge wird der *p*-Nitrothiobenzoësäuredinitrophenylester glatt zu Dinitrophenol und *p*-Nitrobenzoësäure aufgespalten, welche beide isolirt und durch ihre resp. Schmelzpunkte nachgewiesen wurden.

Nach Schotten-Baumann's Methode ist der Ester ebenfalls leicht erhältlich. 1 g Dinitrophenol wird in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung unter Wasserkühlung mit einer benzolischen Lösung von *p*-Nitrobenzoylchlorid geschüttelt. Die sich abscheidenden Krystalle werden mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und aus Aceton reinkrystallisirt. Sie sind völlig identisch mit dem mittels *p*-Nitrothiobenzoësäure dargestellten Thioester. Aus 1 g Dinitrothiophenol erhielt ich 1 g rohen *p*-Nitrothiobenzoësäuredinitrophenylester.

p-Amido-*α*-phenyl-*m*-amido-benzthiazol,



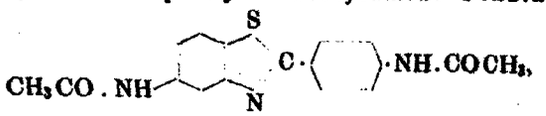
wird leicht erhalten, wenn man den soeben beschriebenen Thioester in derselben Weise reducirt wie den Thiobenzoësäuredinitrophenylester. Auch hier entwickelt sich stets deutlich Schwefelwasserstoff. Ein

krystallisirtes Zinndoppelsalz schied sich nicht aus; doch geht der *p*-Nitrothiobenzoësäuredinitrophenylester allmählich fast völlig in Lösung. Die saure Flüssigkeit wird dann mit viel heissem Wasser verdünnt und filtrirt. Sie ist intensiv gelb gefärbt. In heisse, überschüssige Natronlauge gegossen, scheidet sie reichlich gelbliche, flockig-krystallinische Nadeln ab. Diese werden von warmem Aceton leicht aufgenommen; die Lösung ist gelb und zeigt stark gelblich-grüne Fluorescenz. Verdunstet man das Aceton, so bleiben ganz reine, hellgelblich-grüne Nadeln zurück. Durch Lösen in wenig heissem Alkohol oder Aceton und Zugabe von Wasser zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung erhält man die Thiobase in langen, gelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 237—238°. Ausbeute 40 pCt. vom angewandten Nitrokörper.

$C_{13}H_{11}N_3S$. Ber. C 69.01, H 4.43, N 13.27.
Gef. » 69.35, » 4.65, » 13.34.

Das *p*-Amido-*α*-phenyl-*m*-amidobenzthiazol zeigt in seinem ganzen Verhalten eine überaus grosse Aehnlichkeit mit der entsprechenden, bei 229—230° schmelzenden Sauerstoffverbindung[1]). Während diese indessen, mit verdünnter Salzsäure übergossen, ein weisses, schwer lösliches, salzsaures Salz bildet, löst sich die Thiobase darin glatt mit intensiv gelber Farbe. Die alkoholischen oder ätherischen Lösungen der Thiobase zeigen gelblich-grüne, die der Sauerstoffverbindung licht-blaugrüne Fluorescenz.

p-Acetylamido-*α*-phenyl-*m*-acetylamido-benzthiazol,



bildet sich sogleich beim Uebergiessen der Diamidothiobase mit Essigsäureanhydrid. Die Base löst sich darin unter lebhafter Erwärmung und scheidet sich sogleich krystallisirt wieder ab. Aus verdünntem Alkohol reinkrystallisirt, bildet sie feine, röthlich-weisse, glänzende Nädelchen vom festen Schmp. 272—273°.

$C_{17}H_{15}O_2N_3S$. Ber. C 62.77, H 4.62.
Gef. » 62.78, » 4.88.

Alkoholische oder ätherische Lösungen der Diacetylamidothiobase fluoresciren stark röthlich-violet.

Zürich, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte 32, 1431.

520. O. Kym: Ueber die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Kaliumbenzoat und auf Acetamid.

(Eingegangen am 9. December.)

Die glatte Reaction zwischen Dinitrochlorbenzol und Kaliumthiobenzoat hat mich veranlasst, einige ähnlich zusammengesetzte Körper in ihrem Verhalten zu Dinitrochlorbenzol zu prüfen. Zunächst die entsprechende Sauerstoffverbindung, Kaliumbenzoat.

Alkoholische Lösungen von Dinitrochlorbenzol und Kaliumbenzoat,

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + KO.CO.C_6H_5 = KCl + C_6H_3(NO_2)_2.O.COC_6H_5,$$

wirken weder in der Kälte, noch bei andauerndem Kochen auf einander ein. Wird dagegen feingepulvertes Kaliumbenzoat (1.5 g) mit etwas mehr, als der berechneten Menge Dinitrochlorbenzol (2 g) vermischt und im offenen Reagensglas im Oelbad während 2—3 Stunden auf 180° erwärmt, so tritt die erwartete Reaction ein. Die Masse färbt sich stark gelb und sintert zusammen. Sie wird nach dem Erkalten zerrieben und mit warmem Wasser gewaschen, zur Entfernung von unverändertem Kaliumbenzoat. Das Waschwasser färbt sich stark gelb, vermuthlich, weil sich etwas Dinitrophenolkalium gebildet hat. (Zusatz von Säure lässt die Gelbfärbung verschwinden.) Die restirende, gelbe, krystallinische Masse wird mit wenig kochendem Alkohol ausgezogen und so das unveränderte Dinitrochlorbenzol entfernt; es bleibt ein ganz blassgelbes, krystallinisches Pulver zurück, das so gut wie unlöslich in heissem Alkohol ist. Aus Benzol reinkrystallisirt, glasglänzende, derbe Prismen oder Tafeln vom Schmp. 132°, völlig identisch mit dem durch Erhitzen von Dinitrophenol und Benzoylchlorid erhaltenen Benzoësäure-Dinitrophenylester[1]).

Ausbeute an reinem, krystallisirtem Ester 66 pCt. vom angewandten Dinitrochlorbenzol.

Acetamid und Dinitrochlorbenzol,

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + H.NH.CO.CH_3 = HCl + C_6H_3(NO_2)_2.NH.CO.CH_3,$$

reagiren in alkoholischer Lösung, wie zu erwarten, weder in der Kälte, noch bei andauerndem Kochen. Werden dagegen gleiche Theile Acetamid (3 g) und Dinitrochlorbenzol (3 g) 10 Stunden im offenen Reagensglas im Oelbad auf 200—210° erhitzt, so bildet sich reichlich Dinitranilin. Das Gemisch schmilzt zunächst zu einer braunen Flüssigkeit, die nur sehr schwach Chlorwasserstoff entwickelt. Schon nach kurzem Erhitzen zeigt eine herausgenommene Probe beim Behandeln mit Alkohol und etwas Kalilauge die für Dinitranilin charakteristische, intensiv kirschrothe Färbung. Die Reaction schreitet in-

[1]) Diese Berichte 32, 1427.

dessen nur sehr allmählich vor sich und es muss lange Zeit erhitzt werden, um eine gute Ausbeute zu erzielen. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer braunen, harten, mit gelben Krystallen durchzogenen Masse. Diese wird gepulvert, mit Wasser gewaschen (zur Entfernung von überschüssigem Acetamid) und das restirende, gelbbraune Krystallmehl in Benzol-Alkohol gelöst. Es löst sich Alles bis auf eine ganz geringe Menge schwärzlicher, verballer Substanz. Das gelbe Filtrat scheidet reichlich gelbe Krystallkrusten aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren als gelbe Nadeln vom Schmp. 176° des reinen Dinitranilins erhalten werden.

Ausbeute an krystallisirtem Dinitranilin 93 pCt. vom angewandten Dinitrochlorbenzol.

In der Hoffnung, durch Zugabe von Natriumacetat die verseifende Wirkung der sich entwickelnden Salzsäure auf die Acetylgruppe aufheben zu können und so direct im Sinne obiger Gleichung zum Acetyl-Dinitranilin zu gelangen, wurden bei einem späteren Versuch 5 g Acetamid, 5 g Dinitrochlorbenzol und 10 g geschmolzenes Natriumacetat gepulvert, gemischt und im Oelbad erwärmt. Schon bei 160° trat sehr lebhafte Reaction, verbunden mit starker Gasentwickelung, ein. Die Masse schmolz zu einem gelbbraunen Syrup. Nach einer Stunde war die Reaction beendigt, Dinitranilin in der Schmelze jedoch nicht nachweisbar. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einem gelben Krystallkuchen, der sich in kochendem Wasser leicht löste. Verdünnte Salzsäure fällte aus der Lösung reichlich blassgelbe Krystalle, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als reines Dinitrophenol vom Schmp. 113—114° erwiesen.

Ausbeute aus reinem α-Dinitrophenol 80 pCt. vom angewandten Dinitrochlorbenzol.

Die Reaction war ohne Zweifel so verlaufen, dass sich zunächst auch hier Dinitranilin gebildet hatte, das dann durch das sich zersetzende Natriumacetat, das wie Carbonat wirkte, in Dinitrophenol übergeführt wurde. Es geht dies daraus hervor, dass Dinitrochlorbenzol für sich allein mit Natriumacetat in derselben Weise, wie oben beschrieben, erhitzt, fast gänzlich unverändert bleibt und höchstens Spuren von Dinitrophenol liefert.

Zürich, Universitätslaboratorium.

521. J. Herzig und F. Wenzel: Ueber die Carbonsäureester der Phloroglucine.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 9. December.)

Bei der Bedeutung des Phloroglucins für das Studium der Pflanzenstoffe ist es begreiflich, dass wiederholt die Darstellung der Ester der Phloroglucincarbonsäure angestrebt wurde. Die zu diesem Zwecke versuchte Esterificirung der Carbonsäure mit Alkohol und Salzsäure hat ja bekanntlich zur Entdeckung der ersten Aether des Phloroglucins durch Will und Albrecht[1]) geführt. Auch die Behandlung des phloroglucincarbonsauren Silbers mit Jodalkylen führte nach Will und Albrecht zu einem rein negativen Resultate.

Wir haben diese Versuche bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wiederholt und gefunden, dass die Darstellung der Ester aus dem Silbersalz ganz leicht gelingt, wenn man nur mit Jodalkylen ohne jedes Verdünnungsmittel arbeitet. Nachstehend geben wir kurz die Darstellung des Phloroglucincarbonsäuremethylesters.

10 g trocknes phloroglucincarbonsaures Silber werden mit der dreifachen Menge Jodmethyl übergossen und dann drei Stunden am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur gekocht. Das Jodmethyl wird dann abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein zähes Oel, welches bald erstarrt. Die erstarrte Masse ist nahezu reiner Methylester, und es bedarf nur einer kleinen Reinigung, um denselben analysenrein und von constantem Schmelzpunkte zu erhalten.

Er ist in Aether, Essigester und Alkohol leicht, in Benzol und Wasser schwer löslich. Durch Umkrystallisiren aus 30—40-procentigem Methylalkohol kann er in Form kurzer, weisser Nadeln erhalten werden, welche den constanten Schmp. 166—168° besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat;

0.1964 g Sbst.: 0.3745 g CO_2, 0.0778 g H_2O.
0.2025 g Sbst.: 0.2539 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_8O_5$. Ber. C 52.17, H 4.34, OCH_3 16.84.
Gef. » 52.02, » 4.40, » 16.58.

Die Ausbeute ist als eine nahezu quantitative zu bezeichnen.

Der Ester lässt sich mit Kali quantitativ verseifen und liefert nach dem Ansäuern reine Phloroglucincarbonsäure, welche ihrerseits wieder durch Kochen mit Wasser in Phloroglucin übergeführt wurde.

[1]) Diese Berichte 17, 2103.

Der Methylester geht sehr leicht Condensationen ein, und ist das Studium derselben, namentlich mit Acetophenonderivaten, bereits im Gange.

Wir sind übrigens auch mit der Darstellung der Alkylderivate dieses Esters beschäftigt und hoffen, auch hier beim weiteren Studium interessante Condensationsproducte zu erhalten.

Der Aethylester der Phloroglucincarbonsäure lässt sich auf gleiche Weise darstellen, zeichnet sich aber vorläufig durch geringe Krystallisationsfähigkeit aus.

Dass sich nun auch aus den homologen Phloroglucinen, insoweit sie überhaupt Carbonsäuren liefern können, Carbonsäureester werden darstellen lassen, ist wohl sehr wahrscheinlich.

Wien, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

522. A. Ellinger: Zur Constitution des Lysins.

(Eingegangen am 13. December.)

Die Constitution des Lysins, jenes von Drechsel[1]) unter den Spaltungsproducten des Caseïns aufgefundenen Körpers, welcher seit Drechsel's Untersuchung von anderen Forschern aus allen daraufhin untersuchten Eiweisskörpern durch Spaltung mit Säuren erhalten wurde, ist im Einzelnen noch nicht bekannt. Drechsel ermittelte für das Lysin die empirische Formel $C_6H_{14}N_2O_2$ und sprach es als eine Diamidocapronsäure an. Die wesentlichste Stütze für diese Annahme bot die Aehnlichkeit des Lysins mit dem Ornithin, das Jaffe[2]) entdeckt und als Diamidovaleriansäure erkannt hatte. Die Versuche, welche Drechsel im Verein mit Th. R. Krüger[3]) anstellte, um durch die Darstellung von Spaltungsproducten die Berechtigung der von ihm aufgestellten Formel zu erweisen, ergaben kein befriedigendes Resultat.

Die Constitution des Ornithins konnte ich im vorigen Jahre dadurch weiter aufklären, dass ich durch Einwirkung von Fäulnissbacterien daraus Tetramethylendiamin, Brieger's Putrescin, gewann[4]). Ich erwähnte in meiner damaligen Publication bereits, dass ich Versuche, auf dem gleichen Wege aus Lysin Pentamethylendiamin (Cadaverin) zu gewinnen, angestellt hatte — aber bis dahin ohne Erfolg. Inzwischen bin ich zu dem gewünschten Resultat gelangt.

[1]) Ber. d. math.-phys. Klasse der Kgl. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1892, p. 116.
[2]) Diese Berichte 10, 1925.
[3]) Diese Berichte 25, 2454.
[4]) Diese Berichte 31, 3183.

Da ich Anfangs, als ich mehrere aus Caseïn gewonnene Lysinpräparate faulen liess, kein Pentamethylendiamin gewinnen konnte, benutzte ich für weitere Versuche ein Lysin, welches ich nach dem Vorgange von Kutscher[1]) aus dem sogenannten Drüsenpepton, d. h. dem durch Selbstverdauung der Pankreasdrüse entstehenden Antipepton, isolirte. Die Thatsache, dass bei der Fäulniss von Pankreas stets reichliche Mengen von Pentamethylendiamin zu erhalten sind, veranlasste mich zu der Anwendung gerade dieses Ausgangsmaterials.

Bei dem ersten Versuche, welchen ich mit diesem Lysin aus Pepton anstellte, wurden denn auch ansehnliche Mengen des gewünschten Fäulnissproductes erhalten. Gleichzeitig angesetztes Lysin aus Caseïn ergab aber ebenfalls, wenn auch in geringerer Ausbeute, Pentamethylendiamin, und in dem folgenden Versuche erhielt ich aus dem Lysin, welches aus Caseïn stammte, beträchtliche Quantitäten Pentamethylendiamin, während das Lysin aus Pepton nur minimale Mengen von dem gesuchten Körper lieferte. Mein zuerst gehegter Verdacht, dass die beiden Lysine in ihrer Constitution oder Configuration verschieden seien, fand somit durch die Fäulnissversuche eben so wenig Bestätigung wie durch Vergleichung der Schmelzpunkte und des Drehungsvermögens der beiden salzsauren Lysine. Die Verschiedenheit der Resultate scheint vielmehr dadurch begründet zu sein, dass die Bedingungen für die Fäulniss nicht immer gleich gut getroffen waren, obwohl ich mich bemühte, in Bezug auf Menge der zugesetzten Faulflüssigkeit, Alkalescenzgrad und Temperatur möglichst gleichmässige Bedingungen einzuhalten, und nur solche Versuche als maassgebend betrachtete, bei welchen gleichzeitig zur Controlle unter denselben Bedingungen angesetztes Ornithin Tetramethylendiamin lieferte.

Da die Fortsetzung der Versuche über Fäulniss des Ornithins ergaben, dass die Ausbeute an Tetramethylendiamin wesentlich stieg, wenn die Fäulniss bei Luftabschluss in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich ging, so wurden die Versuche mit dem Lysin ebenfalls stets in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Im Uebrigen war der Gang der Untersuchung folgender:

Das salzsaure Lysin wurde in etwa der hundertfachen Menge ausgekochten Leitungswassers gelöst, welchem geringe Mengen von Chlorkalium, Magnesiumsulfat und Natriumphosphat zugesetzt waren, und mit Sodalösung alkalisch gemacht. Die wässrige Lösung wurde mit einigen Flöckchen eines seit einem Tage in einer Sodaaufschwemmung faulenden Pankreas und etwa 10 Tropfen der Faulflüssigkeit versetzt und in ein mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenes Kölbchen gebracht. Durch die eine Oeffnung des Stopfens führte ein dünnes Gaszuleitungsrohr bis auf den Boden

[1]) Die Endproducte der Trypsin-Verdauung. Strassburg 1899.

des Kölbchens; dieses Rohr trug oben ein Stückchen Gummischlauch, welches durch einen Quetschhahn verschlossen werden konnte. Durch die andere Oeffnung ging ein Glasrohr, das dicht unter dem Stopfen endete und dessen aus dem Stopfen herausragender Theil, nach unten umgebogen, in Wasser tauchte. Durch den Kolben wurde vor dem Versuch eine halbe Stunde Wasserstoff geleitet. Dann wurde der Quetschhahn verschlossen und die von der Luft gänzlich abgeschlossene Flüssigkeit 3—4 Tage im Brutschrank bei ca. 30° gehalten. Nach Ablauf dieser Frist wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt, um die geringen Eiweissmengen zu entfernen, und filtrirt. Das Filtrat wurde nach der Baumann-Schotten'schen Methode benzoylirt. Dabei bildete sich entweder sogleich oder nach mehrstündigem Stehen ein krystallinischer Niederschlag, der meist noch durch etwas schmierige Masse verunreinigt war. Er wurde in wenig Alkohol gelöst; vom ungelöst gebliebenen Rückstand wurde abfiltrirt und das Filtrat in etwa die 20-fache Menge Wasser gegossen. Schon nach wenigen Stunden schieden sich aus der Anfangs milchig getrübten Flüssigkeit Blättchen und Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 126—128° zeigten. Die Krystalle konnten der geringen Menge wegen aus Alkohol nicht umkrystallisirt werden. Sie wurden vielmehr in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die trübe Flüssigkeit wurde durch Erhitzen wieder klar und beim Erkalten schieden sich wohl ausgebildete Blättchen ab, deren Schmelzpunkt zwischen 129—131° lag. Baumann[1]) giebt für das Dibenzoylpentamethylendiamin den Schmp. 130° an.

0.0987 g Sbst. (nach Dumas): 7.9 ccm N (12°, 761 mm).

$C_5H_{10}(NH.COC_6H_5)_2$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.41.

Bei dem ersten Versuche lieferten 0.477 g salzsaures Lysin aus Pepton 0.24 g der krystallinischen, noch nicht umkrystallisirten Dibenzoyl-Verbindung; das entspricht ca. 0.08 g Cadaverin oder 36 pCt. der theoretischen Ausbeute.

In einem zweiten Versuche, in welchem Lysin aus Casein faulte, wurde die gefaulte Lösung nach Brieger[2]) verarbeitet, nachdem aus einer Probe die richtig schmelzende Benzoylverbindung erhalten war. Die Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, aufgekocht und filtrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und dreimal mit absolutem Alkohol ausgekocht. Es hinterblieb ein Rückstand, der im Wesentlichen aus unorganischen Salzen, worunter Salmiak, bestand. Die alkoholische Lösung wurde wiederum zur Trockne eingedampft und abermals dreimal mit absolutem Alkohol extrahirt. Auch diesmal blieb ein fast ganz anorganischer Rück-

[1]) Zeitschr. für physiol. Chemie 15, 81.

[2]) s. Hoppe-Seyler, Handbuch der physiolog. chem. Analyse p. 100.

stand. Die alkoholische Lösung wurde mit gesättigter alkoholischer Sublimatlösung ausgefällt. Es fiel sofort ein reichlicher krystallinischer Niederschlag des Quecksilber-Doppelsalzes, dem nach Brieger und Boecklisch[1]) die Formel $C_5H_{14}N_2.2HCl$, $4\,HgCl_2$ zukommt. Aus 1.57 g salzsaurem Lysin wurden ca. 2 g des Quecksilbersalzes erhalten. Das entspricht 0.182 g Cadaverin oder 25 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Quecksilbersalz wurde in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne eingedampft; der farblose, krystallinische Rückstand löste sich vollständig in Alkohol bei dreimaligem Extrahiren. Auf Zusatz von 20-proc. Platinchlorid fiel sofort ein krystallinisches Platinsalz aus der alkoholischen Lösung, welches, aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, sich mit dem von Brieger erhaltenen Cadaverinplatinchlorid identisch erwies.

0.2043 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0772 g Pt.

$C_5H_{10}(NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 38.02. Gef. Pt 38.28.

Mit alkoholischer oder wässriger Pikrinsäure giebt die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes ein in Alkohol und Wasser schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 221—223°. Brieger giebt 222° an.

Damit dürfte die erhaltene Substanz als salzsaures Pentamethylendiamin ausreichend identificirt sein. Auch die übrigen für diesen Körper angegebenen Reactionen gegenüber Alkaloïdreagentien wurden erhalten.

Davon, dass das angewandte Lysin nicht durch Pentamethylendiamin verunreinigt war, überzeugte ich mich, indem ich es nach Schotten-Baumann benzoylirte und in alkalischer Lösung keine Spur einer Abscheidung erhielt.

Durch die beschriebenen Versuche ist erwiesen, dass das Pentamethylendiamin zum Lysin in demselben Verhältniss steht, wie das Tetramethylendiamin zum Ornithin, dass das Lysin in der That eine Diamidocapronsäure ist und dass den beiden Amidogruppen die α,ε-Stellung zukommt. Der bei der Fäulniss eingetretene Spaltungsvorgang lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$CH_2(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH = CO_2 + CH_2(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2NH_2.$$

Dass die Carboxyl- und Amido-Gruppe sich an dem gleichen Kohlenstoffatom befinden, ist allerdings nicht strict bewiesen, aber nach dem Verhalten anderer, im Organismus vorkommender α-Amidosäuren sehr wahrscheinlich.

[1]) Vgl. Brieger, Ptomaïne III, p. 100.

Auch für die Entstehung des Cadaverins aus Eiweisskörpern dürfte nunmehr die von Baumann und Udransky[1]) aufgestellte Hypothese der Entstehung aus Monaminen unter Sauerstoffzutritt unwahrscheinlich geworden sein und an ihre Stelle die Annahme treten, dass dasselbe sich durch Kohlensäureabspaltung aus dem Lysin bildet, welches, wie oben erwähnt, als Spaltungsproduct aller Eiweisskörper erhalten wurde.

Königsberg i. Pr. Universitäts-Laboratorium für medicinische Chemie.

523. Eug. Bamberger und Jens Müller: Ueber die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl.

(Eingegangen am 11. December.)

Die Resultate früher mitgetheilter[2]) Versuche über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf mercurisubstituirte aromatische Kohlenwasserstoffe haben uns veranlasst, das Quecksilberderivat des Methans der nämlichen Reaction zu unterwerfen. Unsere Hoffnung, auf diesem Wege zu den noch immer unbekannten Diazoniumsalzen der Fettreihe zu gelangen, hat sich nicht erfüllt, denn der Process verläuft in ganz anderen Bahnen als in der Benzolreihe: er führt ausser zu Quecksilbernitrat und anderen Substanzen zu einer prächtig krystallisirenden Säure von der Formel $C_2N_3O_4H_5$, deren enorme Zersetzlichkeit unsere Geduld auf eine harte Probe stellte. Nur um ihre procentuale Zusammensetzung einwandfrei festzustellen, war es nothwendig, sie mehr als 50 Mal darzustellen; sie verändert sich in der Regel so rasch, dass das Analysenmaterial in jedem Fall frisch bereitet werden muss. Meist betrug ihre Lebensdauer kaum eine halbe Stunde, oft nicht einmal so viel; entweder zersetzten sich die Krystalle unmittelbar nach dem Abfiltriren oder in dem Moment des Abpressens zwischen Fliesspapier oder während des kurzen Verweilens im Vacuumexsiccator oder endlich beim Abwägen. Anwendung niederer Temperaturen — wir arbeiteten in der Regel in ganz kalten Räumen — vermochte an diesem Resultat nichts Wesentliches zu ändern.

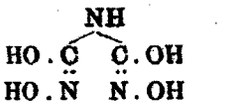
Die Zersetzung erfolgte nicht immer unter den gleichen Erscheinungen; meist zerflossen die prächtigen weissen Nadeln innerhalb weniger Augenblicke zu einem gelblichen, zähen, äusserst stechenden Syrup, bisweilen aber verschwanden sie plötzlich — heftig aufzischend — unter Entwickelung nitroser Gase und mächtiger Rauchwolken, welche

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, 593.

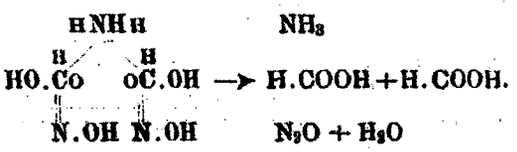
[2]) Diese Berichte 30, 506; 31, 1528.

in einzelnen Fällen nach Blausäure, in anderen nach Formaldehyd rochen. Von welchen Umständen die Existenzdauer des Präparates abhängig ist, können wir nicht sagen, obwohl wir uns Mühe gaben, einen Einblick in diese merkwürdigen Verhältnisse zu gewinnen; vielleicht ist die grosse Zersetzlichkeit der absolut reinen Substanz garnicht eigenthümlich, sondern durch Spuren von Fremdkörpern bedingt; in einzelnen, leider sehr seltenen, Fällen liess sich das Präparat übrigens mehr als 24 Stunden im geheizten Raum unverändert aufbewahren. Zu der grossen Launenhaftigkeit desselben gesellten sich noch erhebliche analytische Schwierigkeiten, deren Ueberwindung viel Material verschlang.

Verdünnte kochende Mineralsäuren zerlegen die Säure $C_2N_2H_2O_4$ vorwiegend in Ammoniak, Stickoxydul und Ameisensäure; daneben entstehen Kohlensäure, Hydroxylamin und äusserst geringe Mengen von (Stickstoff? und) Kohlenoxyd. Auf Grund dieses Verhaltens glauben wir, das Product der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl als



als Dioxim einer Imidodicarbonsäure, $NH<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, d. h. als Imidedihydroxamsäure ansprechen zu dürfen. Mit dieser Auffassungsweise stimmt nicht nur die Zerlegbarkeit in Ammoniak, Kohlendioxyd und Hydroxylamin, sondern wohl auch der Zerfall in Stickoxydul, Ameisensäure und Ammoniak überein[1]):



Das Stickstoffdioxyd hat also, wie die Zusammensetzung der Säure und die Natur ihrer Spaltungsproducte zeigen, das (in Form von Quecksilbermethyl angewandte) Methan oxydirt, indem es selbst zu Ammoniak und Hydroxylamin reducirt wurde; das Oxydationsproduct

[1]) Es sei besonders hervorgehoben, dass die Zersetzung, welche unter der Einwirkung von Säuren stattfindet, nicht immer ganz gleichartig verläuft. Das gilt nicht nur in quantitativer Beziehung, sondern auch in qualitativer. So haben wir in einzelnen Fällen die Entstehung der gleich zu erwähnenden pseudonitrolartigen, in organischen Solventien mit blauer, in Alkalien mit grünlich-gelber Farbe löslichen Substanz auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Imidodicarbonsäuredioxim constatirt.

des Methans und die Reductionsproducte des Stickstoffperoxyds vereinigten sich dann im Moment des Entstehens zur Imidodihydroxamsäure.

Eigenthümlich verhält sich die Letztere gegenüber Alkalien: die farblosen Krystalle der Säure lösen sich in denselben spielend mit orangegelber, sehr rasch unter Moussirungserscheinungen zu hellgelb abblassender Farbe auf; säuert man diese eigenthümlich (nach Diazomethan) riechende Lösung an, so wird sie prächtig himmelblau und enthält nun eine Säure, welche ihr leicht durch Aether entzogen werden kann. Verdunstet man den tiefblauen, ätherischen Extract, so hinterbleibt ein farbloser, fester Körper, welcher in organischen Solventien mit blauer, in Alkalien mit grünlich-gelber Farbe aufgenommen wird, leicht mit Dampf flüchtig ist und einen pseudonitrolartig stechenden, betäubenden, athembeklemmenden Geruch[1]) besitzt; die gelbe, alkalische Lösung wird beim Ansäuern wieder blau. Die Schwerzugänglichkeit des Materials hat uns zu unserm Bedauern an der näheren Untersuchung dieser interessanten Substanz verhindert, in welcher die Eigenschaften der Pseudonitrole mit denjenigen der Alkylnitrolsäuren verbunden sind.

Es scheint, als ob die pseudonitrolartige Säure auch direct bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Quecksilbermethyl, neben dem Imidodicarbonsäuredioxim, entsteht; wenigstens zeigte Letzteres bisweilen eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare, himmelblaue Färbung.

Eine Verbindung von den gleichen, sehr charakteristischen Eigenschaften und höchst wahrscheinlich identisch mit der pseudonitrolartigen Substanz resultirt in Form farbloser, glänzender, bei etwa 80° schmelzender Krystalle, wenn man Stickstoffdioxyd zu einer stark gekühlten, absolut ätherischen Lösung von Formoxim hinzutropfen lässt. Leider ist der Verlauf der Reaction so launisch, dass ihr Studium aufgegeben werden musste. Unter anscheinend den nämlichen Bedingungen gelangte Hr. Dr. Heiser, welcher die Versuche fortsetzte, bald zu der von uns erhaltenen pseudonitrolartigen Säure, bald zu einer ganz anderen Substanz, welche sich zunächst in prächtigen weissen Krystallen ausscheidet, aber beim Verweilen auf Thon alsbald in ein zähflüssiges Harz übergeht. Dieses Harz erhärtet bei mehrtägigem Liegen zu einem festen, leicht aus siedendem Alkohol umkrystallisirbaren Körper, in welchem Hr. Dr. Heiser ein Nitrat

[1]) Man spürt Kratzen im Schlund und in der Nase einen stechenden Schmerz. Wir haben unsere Vermuthung, dass die pseudonitrolartige Säure Nitrosohydroxamsäure, $C\begin{cases} N.OH \\ OH \\ NO \end{cases}$, ist, leider wegen Substanzmangel nicht auf ihre Richtigkeit prüfen können.

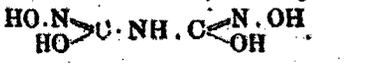
des Formoxims von der Formel $(CH_2:N.OH)_3, HNO_3$ erkannte. Offenbar spielen bei der Wechselwirkung zwischen Stickstoffdioxyd und ätherischem Formoxim uncontrollirbare Einflüsse eine Rolle.

Lässt man Natriumnitritsolution zu einer eisgekühlten wässrig-salzsauren Lösung von Formoximhydrochlorid tropfen, so entsteht unter lebhafter Entwickelung von Stickoxydul Formaldehyd:

$$CH_2:N.OH + NOOH = CH_2O + N_2O + H_2O.$$

Da sich unsere Untersuchung in Anbetracht der Schwerzugänglichkeit des Materials auf ein sehr bescheidenes Mass beschränken musste, können wir übrigens die oben für die Säure $C_2N_3H_5O_4$ benutzte Structurformel nur mit Vorbehalt aufstellen.

Dioxim der Imidodicarbonsäure (Imidodihydroxamsäure),



Eine Lösung von 2 g Stickstoffperoxyd[1]) in 5 g Aether tropfte langsam in eine mittels Eis-Kochsalz abgekühlte Lösung von 5 g Quecksilbermethyl in 20 g Aether, welche andauernd in lebhafter Bewegung erhalten wurde. Sämmtliche Materialien waren scharf getrocknet und das ganze System durch Chlorcalciumverschlüsse gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Die sich alsbald grün färbende Flüssigkeit beginnt nach einigem Stehen prächtige, weisse Nadeln abzuscheiden; die dazu erforderliche Zeit schwankte bei verschiedenen Operationen zwischen 20 und 60 Minuten. Sobald der Niederschlag anfängt, sich unter Gasentwickelung zu zersetzen, bringt man ihn möglichst rasch auf ein bereit gehaltenes Saugfilter und wäscht ihn sofort gründlich mit natriumtrocknem Aether nach. Bei einiger Uebung ist es nicht schwer, den richtigen Zeitpunkt zu treffen; filtrirt man zu früh, so fällt die Ausbeute zu gering aus; im entgegengesetzten Falle aber ist das Reactionsproduct bereits theilweise zersetzt und in Folge dessen von harziger Beschaffenheit. Auch die Concentrationsverhältnisse sind zu beachten; bei Verwendung nicht hinreichend verdünnter Lösungen mischt sich dem in der Ueberschrift bezeichneten Körper leicht etwas Quecksilbermethylnitrat bei, welches unter richtigen Arbeitsbedingungen vollständig im Filtrat verbleibt.

Die in dieser Weise erhaltenen Krystalle, deren Menge durchschnittlich 0.3 g — bisweilen auch erheblich mehr (bis 0.7 g) — beträgt, werden sofort auf Thon gebracht und etwa eine Viertelstunde bei möglichst niederer Temperatur in einem evacuirten Exsiccator getrocknet, welcher mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und Aetzkali beschickt ist. Wie bereits angegeben, hatte sich das

[1]) Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, dass (wie zu erwarten) auch »Stickstofftrioxyd« ($»N_2O_3«$) das Quecksilbermethyl in Imidodihydroxamsäure verwandelt.

zur Analyse bestimmte Präparat in der Mehrzahl der Fälle zersetzt, bevor es möglich war, es in das Verbrennungsrohr einzuführen.

Um den Uebergang von Stickoxyden in die Kalilauge zu verhindern, erwies es sich als nöthig, eine etwa 80 cm lange Schicht glühender Kupferdrehspähne vorzulegen; in Folge dessen musste das Verbrennungsrohr so lang gewählt werden, dass zwei durch eine Eisenschiene verbundene Oefen mit einer Gesammtlänge von etwa zwei Metern erforderlich waren. Die Mischung der Substanz mit dem gepulverten Kupferoxyd wurde zu Beginn der Operation mittels eines Eisbeutels kühl gehalten.

Besondere Schwierigkeiten verursachten anfangs die Stickstoffbestimmungen, insofern das Analysenmaterial sich bereits während der Luftverdrängung zu zersetzen begann; dieser Uebelstand liess sich dadurch beseitigen, dass die Substanz in das zuvor mittels Kohlendioxyd von Luft befreite Rohr eingeführt und während dieser Operation ein rascher Kohlensäurestrom unter Anwendung eines T-Rohres durchgeleitet wurde, welches luftdicht mit dem einen Ende der Verbrennungsröhre verbunden war; sowohl die in einem langen Kupferschiffchen befindliche Substanzmischung wie die derselben nachzuschiebende Kupferoxydspirale war unmittelbar vorher durch Ueberleiten von Kohlendioxyd möglichst von adhärirender Luft befreit worden.

Bei den Kohlenwasserstoffbestimmungen hatten wir anfänglich das zur Aufnahme des Analysenmaterials bestimmte Platinschiff mit abgewogenen Mengen Eis beschickt; später erwies es sich als zweckmässiger, das Präparat — auf eine möglichst lange Schicht pulvrigen Kupferoxyds vertheilt — ohne Anwendung eines Schiffchens zu verbrennen.

0.1119 g Sbst.: 0.0712 g CO_2, 0.0399 g H_2O.
0.0999 g Sbst.: 0.0660 g CO_2.
0.1528 g Sbst.: 0.1026 g CO_2, 0.0475 g H_2O.
0.1276 g Sbst.: 0.0839 g CO_2.
0.1408 g Sbst.: 0.0928 g CO_2.
0.1433 g Sbst.: 0.0946 g CO_2.
0.1434 g Sbst.: 0.0928 g CO_2, 0.0450 g H_2O.
0.1092 g Sbst.: 29 ccm N (13°, 714.5 mm).
0.1165 g Sbst.: 32.6 ccm N (13.5°, 714 mm).
0.0700 g Sbst.: 19.7 ccm N (13°, 720 mm).
0.0978 g Sbst.: 28 ccm N (15°, 718 mm).
Sbst.: 28.4 ccm N (16°, 722.5 mm).

Gefunden:

17.35, 18.00, 18.31, 17.93, 17.98, 18.07, 17.70.
H 3.87, 3.45, 3.48.
29.39, 30.92, 31.46, 31.61, 31.54.

$C_2N_3H_5O_4$. Ber. C 17.77, H 3.70, N 31.11.
Gef. im Mittel » 17.90, » 3.60, » 30.98.

In der Mehrzahl der Fälle haben wir uns nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch dadurch von der Abwesenheit von Quecksilber überzeugt, dass wir einen Theil des Analysenmaterials durch mehrstündiges Erhitzen mit Salpetersäure auf 330° zerstörten und dann in bekannter Weise auf das Metall prüften.

Bisweilen — glücklicherweise in selteneren Fällen — war das Präparat so empfindlich, dass, wenn man das dasselbe tragende Uhrglas von unten mit dem Finger berührte, die über der Berührungsstelle befindlichen Theilchen sich momentan unter Aufzischen in Form weisser Dampfwölkchen verflüchtigten; denselben Effect hatte der Contact mit einer Messerspitze zur Folge.

Imidodicarbonsäuredioxim bildet seideglänzende, verfilzte, ganz geruchlose, weisse Nadeln, welche sich in Aether äusserst wenig, ziemlich leicht schon in kaltem Wasser mit stark saurer Reaction auflösen. In ein auf 60° vorgeheiztes Bad gebracht, schmilzt es oder — besser gesagt — zersetzt es sich unter lebhaftem Aufsieden, nur geringe Mengen eines öligen Rückstandes hinterlassend. Eine Lösung in kaliumchlorathaltiger Salzsäure explodirt nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur plötzlich von selbst unter pistolenschussartigem Knall. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung orangegelb.

Aetzlaugen nehmen die Substanz spielend mit orangegelber, bald zu Gelb verblassender Farbe auf. Wir vermuthen, dass die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern zu erhaltende, offenbar zur Pseudonitrolklasse gehörige Säure dadurch erzeugt wird, dass die beim Zusatz der Mineralsäure in Freiheit gesetzte salpetrige Säure zur Einwirkung auf das Imidodicarbonsäuredioxim gelangt; dafür spricht, dass die in der Einleitung erwähnte, blaue, leicht beim Schütteln in Aether übergehende Farbe beim Ansäuern erheblich stärker auftritt, wenn man der alkalischen Lösung des Oxims zuvor einen Tropfen Natriumnitritsolution hinzugefügt hat, oder wenn man die saure Flüssigkeit einige Zeit stehen lässt.

Der eigenartige, an Diazomethan erinnernde Geruch, welchen die alkalische Lösung des Imidodicarbonsäuredioxims zu besitzen pflegt, veranlasste uns, zu prüfen, ob dieses Gas etwa durch die Einwirkung von Aetzlaugen auf das Oxim erzeugt wird. Die Versuchsanordnung entsprach der von v. Pechmann bei der Zersetzung des Nitrosomethylurethans mit methylalkoholischem Kali benutzten; es konnte indess keine Spur jenes Gases isolirt werden. Ebenso wenig erfolgreich waren unsere Bemühungen, das Letztere durch Zusatz von β-Naphtol als Naphtolmethyläther zu fixiren.

Die

Zerlegung des Imidodicarbonsäuredioxims durch Mineralsäuren

führt zur Bildung von Ameisensäure, Stickoxydul, Hydroxylamin, Kohlendioxyd, Spuren Kohlenmonoxyd, Ammoniak (und Stickstoff?); des Oefteren entstand auch die durch Alkalien erzeugbare, pseudonitrolartige Säure, kenntlich an der Flüchtigkeit, an der blauen, leicht in Aether übergehenden Farbe und dem äusserst stechenden, an Pseudonitrole erinnernden Geruch.

Gasuntersuchung. Die beim Kochen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure (1 g H_2SO_4:2 g H_2O) lebhaft sich entwickelnden Gase wurden in einer Pettersson'schen Burette gesammelt und zunächst mittels einer Kalikugel von Kohlendioxyd und mittels Pyrogallol von etwas Sauerstoff befreit, herrührend von geringen Luftmengen, welche zuvor nicht ganz entfernt waren[1]). Der Gasrückstand wurde nun in eine Drehschmidt'sche Pipette gesaugt, hier durch Alkohol das Stickoxydul absorbirt und das noch Verbleibende dann in eine Hempel-Pipette überführt, in welcher mittels salzsauren Kupferchlorürs das Kohlenoxyd beseitigt wurde.

Die Mengenverhältnisse variirten bei verschiedenen Versuchen, immer aber war das Stickoxydul weitaus vorherrschend, einmal betrug es annähernd 70, ein anderes Mal sogar 90 pCt. des gesammten Volumens. Die Quantität des Kohlenoxyds war äusserst gering. In besonders angestellten Versuchen wurden Stickoxydul, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd auch qualitativ nachgewiesen; die durch Letzteres bewirkte Schwärzung von Palladiumchlorür war übrigens minimal.

Ameisensäure. Das beim Kochen des Imidodicarbonsäuredioxims mit verdünnter Schwefelsäure übergehende, stark sauer reagirende Destillat wurde mit reinem Aetznatron neutralisirt und eingedampft. Der Trockenrückstand gab sämmtliche Reactionen der Ameisensäure in typischer Weise.

Zum Zweck quantitativer Bestimmung erhitzte man bei einem zweiten Versuch so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis das Condensat nicht mehr Lakmus röthete. Dann wurde das Destillat mit geschlämmtem Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt und auf dem Dampfbad zur Trockne gebracht; der Rückstand wurde nochmals in heissem Wasser aufgenommen, von einigen Flocken befreit, in einer Platinschale eingedampft, im Toluolbad bis zur Constanz getrocknet und gewogen. Aus 0.1424 g Oxim erhielt man 0.082 g Baryumformiat, entsprechend 23.4 pCt. Ameisensäure.

---

[1]) Der die Substanz enthaltende, mit der Gasburette verbundene Kolben war zunächst zur Beseitigung der Luft evacuirt worden.

Dass das Gewogene fast reines ameisensaures Salz war, geht daraus hervor, dass seine wässrige, mit reiner Soda übersättigte Lösung bei der nach Lieben's Vorschrift[1]) unter Anwendung von Kaliumpermanganat ausgeführten Titration einen Gehalt an Ameisensäure anzeigte, welcher 22.05 pCt. des ursprünglich angewendeten Oxims entsprach.

Ammoniak und Hydroxylamin liessen sich in der rückständigen sauren Lösung mit aller Sicherheit nachweisen; Hydroxylamin mittels Fehling's Lösung, Mercurichlorid und Natronlauge, Benzoylchlorid und Natriumacetat[2]). Das Ammoniak wurde in Form von reinem Platinsalmiak isolirt. Obwohl das beim Alkalisiren entweichende Gas nach Methylamin roch, konnte die Anwesenheit des Letzteren nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Formoxim.

Als 1 g Stickstoffdioxyd, gelöst in 5 g Aether, bei ca. —10° in 10 ccm einer ungefähr 10-proc., ätherischen Formoximlösung tropften, schieden sich nach kurzem Stehen wasserhelle, glasglänzende, durchsichtige Tafeln ab, welche nach einer Stunde von der goldgelben Flüssigkeit abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurden. Sie zersetzten sich bei etwa 80° unter heftigem Aufsieden, lösten sich in Aether nicht leicht und sehr schwer in Wasser auf.

Ihr Verhalten gegen Natronlauge entspricht ganz demjenigen der oben erwähnten, pseudonitrolartigen Säure: sie werden spielend mit tief orangegelber Farbe aufgenommen, welche beim Ansäuern mit Salzsäure in grünliches, leicht in Aether übergehendes Blau umschlägt. Natronlauge entzieht dem blauen, ätherischen Extract die Substanz mit grünlich-gelber Farbe. Die saure Lösung riecht — namentlich in der Wärme — furchtbar stechend und giebt die Säure beim Erhitzen ab.

Unter anscheinend den gleichen Bedingungen entsteht nach Beobachtungen von Dr. Heiser öfters statt des eben erwähnten Körpers ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher — auf Thon gebracht — zunächst harzig wird, um sich dann bei mehrtägigem Liegen wieder in harte, weisse Krystalle zu verwandeln. Letztere — in kochendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich — können leicht in Form glänzender, compacter Prismen erhalten werden, deren durchschnittlich bei 120° liegender Schmelzpunkt sehr mit

[1]) Monatsh. f. Chem. 1895, 218.

[2]) In einem Falle versagte die letztgenannte Reaction; ich habe früher darauf hingewiesen (diese Berichte 32, 1806), dass gewisse Beimengungen dieselbe verhindern können.

der Art des Erhitzens variirt. Der Körper erwies sich als Formoximnitrat von der Formel $(CH_2{:}N.OH)_2HNO_3$):

0.1881 g Sbst.: 0.1244 g CO_2, 0.0840 g H_2O.
0.2024 g Sbst.: 0.1346 g CO_2, 0.0933 g H_2O.
0.1002 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 727 mm).

$C_3H_{10}N_4O_6$. Ber. C 18.18, H 5.05, N 28.28.
Gef. » 18.04, 18.13, » 4.96, 5.11, » 28.09.

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

---

524. Eug. Bamberger und Armand Stiegelmann: Ueber die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch alkylirte Arylhydrazine.

(Eingegangen am 11. December).

Aus Nitrosoarylen und monoarylirten Hydrazinbasen ($Ar.NH.NH_2$) erhält man [1]) statt der zu erwartenden Azoamide [2]) (Diazoamidoverbindungen) Azohydroxyamide von der Structur

$$Ar.N{:}N.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}.Ar'$$

Letztere sind wahrscheinlich als Dehydrogenisirungsproducte primär entstehender Hydrazokörper zu betrachten, welche durch aldolartige Aneinanderlagerung des Nitrosoaryls und der Hydrazinbase erzeugt werden:

$$C_6H_5.NO + H_2N.NH.C_6H_5 \longrightarrow \left(C_6H_5.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-N.\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}.C_6H_5\right)$$

$$\longrightarrow H_2 + C_6H_5.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-N{:}N.C_6H_5,$$

als starke Reductionsmittel aber leicht zwei Wasserstoffatome für accessorische Processe hergeben und aus diesem Grunde nicht als solche fixirt werden können.

In dieser Auffassungsweise des Reactionsverlaufs werden wir durch die Ergebnisse der nachfolgend mitgetheilten Studien über die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch substituirte Hydrazine vom Typus $\frac{Ar}{R}\!>\!N.NH_2$ bestärkt. Man gelangt nämlich durch ge-

[1]) Diese Berichte 29, 103. In der Dissertation von Büsdorf (Köln 1896) sind verschiedene Beispiele dieser Reaction ausführlich erörtert. Näheres darüber wird später in einer zusammenfassenden Abhandlung mitgetheilt

[2]) Bezüglich der Bezeichnung der Diazoamidokörper als »Azoamide« s. diese Berichte 30, 2283.

eignete Combination beider Körperklassen zu einem neuen Verbindungstypus

$$Ar.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}:N.\underset{\underset{R}{\cdot}}{N}.Ar'$$

welcher Oxyde der bekannten Diazoamidokörper (Azoamide) darstellt und dessen Vertreter daher als Azoamidoxyde (Diazoamidooxyde) bezeichnet werden sollen [1]). Als Vorläufer derselben tritt sehr wahrscheinlich auch hier ein Additionsproduct auf, welches sich auf dem Wege freiwilliger Dehydrogenisirung in jene eigenthümlichen Substanzen umwandelt. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, erscheinen die Reactionen zwischen Nitrosoarylen und den beiden Klassen von Arylhydrazinen (substituirten und nichtsubstituirten) als gleichartig verlaufende Processe:

I. $C_6H_5.NO + H_2N.NH.C_6H_5 \longrightarrow \left(C_6H_5.\underset{\underset{OH}{\cdot}}{N}-\underset{\underset{H}{\cdot}}{N}.\underset{\underset{H}{\cdot}}{N}.C_6H_5\right)$

$$\longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{OH}{\cdot}}{N}-N:N.C_6H_5 + H_2$$

Phenylazohydroxyanilid.

II $C_6H_5.NO + H_2N.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{N}.C_6H_5 \longrightarrow \left(C_6H_5.\underset{\underset{OH}{\cdot}}{N}-\underset{\underset{H}{\cdot}}{N}.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{N}-C_6H_5\right)$

$$\longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}:N.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{N}.C_6H_5 + H_2$$

Phenylazomethylanilid-Oxyd.

Es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass nur das Additionsproduct I — in seiner Eigenschaft als Hydrazokörper — ein Azohydroxyamid liefern kann, während dasjenige der zweiten Gleichung unter Verlust einer Wasserstoffmolekel in das Oxyd eines Azoamides übergeht.

Die Oxydation des Additionsproductes II zum Azoamidoxyd ist übrigens ein Seitenstück zu der durch Behrend und Leuchs [2]) bekannt gewordenen Umwandlung des β-Dibenzylhydroxylamins in Benzylisobenzaldoxim:

$$C_6H_5.CH_2.\underset{\underset{OH}{\cdot}}{N}-CH_2.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.N-\underset{\underset{O}{\cdot}}{CH}.C_6H_5 + H_2.$$

In dieser Analogie darf man wohl eine gewisse Berechtigung zur Annahme der in obigen Gleichungen figurirenden, hypothetischen Additionsproducte erblicken.

---

[1]) Es soll versucht werden, sie durch Oxydation der Azoamide darzustellen.
[2]) Ann. d. Chem. 257, 223 und 263, 220.

Von vornherein hätte man erwarten sollen, dass ein Triazanderivat von der Formel

$$\mathrm{Ar.\underset{\underset{OH}{|}}{N}-\underset{\underset{H}{|}}{N}.\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-Ar'}$$

die Elemente des Wassers, nicht aber freien Wasserstoff abspaltet — mit anderen Worten, man konnte a priori eher an die Entstehung eines Azoamides als an diejenige eines Azoamidoxydes denken. Eine derartige Dehydratation:

$$\mathrm{C_6H_5.NO + H_2N.N(CH_3)C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{OH}{|}}{N}-\underset{\underset{H}{|}}{N}.N(CH_3)C_6H_5}$$

$$\longrightarrow \mathrm{C_6H_5.N:N.N(CH_3)C_6H_5 + H_2O}$$

ist auch thatsächlich von uns beobachtet worden; sie tritt aber gänzlich gegen den Dehydrogenisirungsprocess (Bildung des Azoamidoxyds) zurück.

Wie in dem ersten, so werden auch in dem zweiten der durch die Gleichungen I und II illustrirten Processe die beiden Wasserstoffatome, welche aus dem hypothetischen Zwischenproduct ausscheiden, für Reductionsleistungen verbraucht. Man erhält daher aus Nitrosoarylen und asymmetrisch substituirten Arylhydrazinen neben Azoamidoxyden und Azoamiden eine Reihe von Nebenproducten: secundäre Arylamine, Ar.NH.R, Arylhydroxylamine, Ar.NH.OH, endlich auch die Producte der Einwirkung Letzterer auf Nitrosoaryle, Azoxyverbindungen [1]).

Die Constitutionsformel der Azohydroxyamide

$$\mathrm{Ar.N:N.\underset{\underset{OH}{|}}{N}-Ar'}$$

ist schon in einer früheren Notiz kurz erörtert worden: sie ergiebt sich aus den chemischen Eigenschaften dieser Körper, aus der Natur ihrer Spaltungsproducte und aus der Synthese.

Die Structur der Azoamidoxyde kann aus ihrer Entstehungsweise und aus ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel (s. unten) erschlossen werden; mit beiden ist nur das Symbol $\mathrm{Ar.\underset{\underset{O}{|}}{N}.N.N<^{R}_{Ar'}}$ verein-

[1]) Welche von diesen Nebenproducten im einzelnen Falle entstehen, hängt natürlich ganz von der Versuchsanordnung (vor allen Dingen vom Mengenverhältniss der mit einander reagirenden Stoffe) ab; wir sind übrigens über diese Frage, da sie von untergeordnetem Interesse ist, ziemlich oberflächlich hinweggegangen.

bar, welches andeutet, dass die Bindungsart des Sauerstoffatoms unbekannt ist. Zwischen den Formeln

$$Ar.\underset{\ddot{O}}{N}:N.N<^{R}_{Ar'} \quad \text{und} \quad Ar.N\underset{O}{\overset{}{-}}N.N<^{R}_{Ar'}$$

ist eine Entscheidung zur Zeit unmöglich; die in dieser Mittheilung durchgeführte Bevorzugung der ersteren ist daher willkürlich.

Bekanntlich stehen auch für das Azoxybenzol zwei Symbole zur Wahl, welche in Bezug auf die Verkettung des Sauerstoffatoms den obigen ganz analog sind.

Die Azoamidoxyde sind (wenn man von der in allen drei Fällen noch unbestimmten Function des Sauerstoffatoms absieht) Structuranaloga der längstbekannten Azoxykörper und der kürzlich beschriebenen[1]) Isoester der Nitrosoarylhydroxylamine:

$C_6H_5.(N_2O).C_6H_5$	$C_6H_5.(N_2O).OCH_3$	$C_6H_5.(N_2O).N(CH_3).C_6H_5$
Azoxykörper.	Nitrosophenylhydroxylaminisoester.	Azoamidoxyd.

Vielleicht deutet der Umstand, dass nur die letzte dieser drei Körperklassen die Liebermann'sche Färbung giebt, auf einen Unterschied in der Art der Sauerstoffbindung hin. Uebrigens ist die genannte Reaction auch dem Azoxyphenol $(C_6H_4.OH)_2:N_2O$ eigen, welches O. Fischer und Wacker aus Phenylhydrazin und Nitrosophenol dargestellt haben[2]).

Die bisher untersuchten Azoamidoxyde sind ausgezeichnet krystallisirende, gelb gefärbte, sehr beständige (zum Theil mit Dampf flüchtige) Substanzen von indifferentem Charakter gegenüber Säuren und Alkalien. Von den Azoamiden unterscheiden sie sich unter anderm dadurch, dass sie eisessigsaures Naphtylamin nicht röthen; Färbung tritt erst (als Folge der Reduction) ein, wenn man Zinkstaub hinzufügt; diese meist in der Kälte schon nach wenigen Secunden constatirbare Reaction eignet sich vortrefflich zum Nachweis winziger Quantitäten.

Man kann die Azoamidoxyde auch an der Liebermann'schen Reaction erkennen.

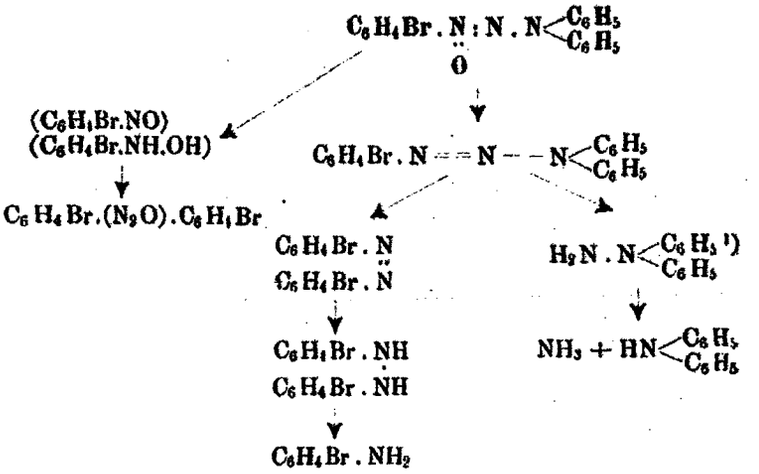
Durch Reductionsmittel erhält man aus ihnen: Azoamide (Diazoamidokörper), primäre und secundäre Arylamine, Azo-, Azoxy-, Hydrazoverbindungen, Hydrazine[3]) und Ammoniak. Welche von diesen Sub-

[1]) Diese Berichte **29**, 2412; **30**, 373 und **31**, 576.

[2]) Diese Berichte **21**, 2616. Neuerdings habe ich auch eine »gemischte« (aliphatisch-aromatische) Azoxyverbindung mit Hrn. Grob dargestellt, welche die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise zeigt. Näheres später

[3]) Da in Eisessiglösung reducirt wurde, in Form der Acetylverbindung.

stanzen in jedem einzelnen Fall entstehen, hängt von der Natur des Untersuchungsobjects und von dem Reductionsverfahren ab. Zur Illustration seien die bei der Behandlung des Parabromphenylazodiphenylamid-Oxyds mit Zink und Eisessig von uns isolirten Substanzen in einem Diagramm zusammengestellt:



Das Dibromazoxybenzol ist ohne Zweifel ein secundäres Reductionsproduct, welches aus der wechselseitigen Einwirkung zweier primärer, nicht isolirter und deshalb durch Klammern kenntlich gemachter Spaltungsstücke — des Bromnitrosobenzols und des Bromphenylhydroxylamins — hervorgeht.

Nitrosobenzol und α-Methylphenylhydrazin [1]).

Phenylazomethylanilidoxyd, $C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N} : N . N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$.

Als Nebenproducte wurden isolirt Phenylazomethylanilid und Monomethylanilin.

Phenylazomethylanilidoxyd krystallisirt in glänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 72°, welche sich leicht in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform, schwer in kaltem Petroläther und kaum in Wasser lösen. Es ist unzersetzt — wenn auch langsam — mit Dampf flüchtig und giebt mit eisessigsaurem Naphtylamin

[1]) Dieser Versuch wurde von mir zuerst gemeinsam mit Hrn. Büsdorf ausgeführt und dann in grösserem Maassstab von uns wiederholt. Vgl. die Dissertation von Büsdorf, Köln 1896. Bamberger.

die typische Azoamidreaction erst nach Hinzufügung von wenig Zinkstaub.

$C_{13}H_{13}N_3O$. Ber. C 68.72, H 5.72, Br 18.50.
Gef. » 68.54, 68.42, » 5.81, 5.92, » 18.60, 18.38.

Zink und Eisessig zerlegen die alkoholische Lösung in Phenylazomethylanilid, $C_6H_5 . N_2 . N(CH_3) . C_6H_5$, Anilin, Methylanilin, Ammoniak und möglicher Weise asymmetrisches Methylphenylhydrazin; zugleich scheinen auch Spuren von Phenyldiazoniumacetat aufzutreten. Die Reduction zu Phenylazomethylanilid lässt sich am elegantesten in ätherischer Lösung durch Zusatz von Aluminiumamalgam und wenig Wasser bewerkstelligen.

Nitrosobenzol und asymmetr. Diphenylhydrazin.

Phenylazodiphenylamidoxyd, $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}} : N . N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$.

Als Nebenproducte treten auf Phenylhydroxylamin und wahrscheinlich Diphenylamin; Letzteres wurde indess nicht unzweifelhaft nachgewiesen.

Phenylazodiphenylamidoxyd bildet glänzende, büschelförmig gruppirte, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 128.5—129°, welche sich leicht in kaltem Aether, Chloroform oder Aceton, leicht auch in kochendem Alkohol und Ligroïn lösen; letztere beiden setzen die gelöste Substanz zum grossen Theil beim Erkalten in prächtig krystallisirter Form wieder ab.

Die eisessigsaure, mit *a*-Naphtylamin versetzte Lösung röthet sich auf Zusatz von etwas Zinkstaub nach kurzem Stehen, bei gelindem Erwärmen sofort.

$C_{18}H_{15}N_3O$. Ber. C 74.74, H 5.18, N 14.55.
Gef. » 74.57, » 5.40, » 14.60.

p-Bromnitrosobenzol und asymmetr. Methylphenylhydrazin.

p-Bromphenylazomethylanilidoxyd, $C_6H_4Br . \underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}} : N . N{<}\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$.

Nebenproducte: Parabromphenylazomethylanilid, *p*,*p*-Dibromazoxybenzol und (?) Methylanilin. Die Azoxyverbindung verdankt ihre Entstehung offenbar der Einwirkung von (reductiv erzeugtem) Bromphenylhydroxylamin auf Bromnitrosobenzol.

p-Bromphenylazomethylanilidoxyd stellt messinggelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 77—78° dar, welche sich in den üblichen organischen Solventien leicht, schwierig in kaltem Petroläther lösen.

Wenig Zinkstaub bewirkt bei Gegenwart von Eisessig und α-Naphtylamin intensive Röthung.

$C_{13}H_{12}N_3OBr$. Ber. C 50.98, H 3.95, N 13.73.
Gef. » 50.88, 50.69, » 4.40, 3.72, » 13.46.

Zink und Eisessig zerlegen das Oxyd in *p*-Bromphenylazomethylanilid, *p*, *p*-Dibromazobenzol, *p*-Bromanilin, Methylanilin und Ammoniak. Ob der Azokörper als primäres Reductionsproduct oder aber secundär beim Zusammentreffen von Bromanilin und Bromnitrosobenzol entsteht, ist nicht zu entscheiden; Ersteres ist wohl wahrscheinlicher.

p-Bromnitrosobenzol und asymmetr. Diphenylhydrazin.

p-Bromphenylazodiphenylamidoxyd, $C_6H_4Br.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}:N.N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$.

Nebenproducte: *p*-Bromphenylhydroxylamin und *p*, *p*-Dibromazoxybenzol; Letzteres durch Einwirkung des Hydroxylamins auf Bromnitrosobenzol entstehend.

Das Azoamidoxyd krystallisirt in glasglänzenden, goldgelben, bei 119—120° schmelzenden Nadeln, welche sich unschwer in kaltem Chloroform oder Aceton, in Alkohol, Eisessig und Ligroïn erst beim Erwärmen leicht auflösen. Die öfter erwähnte Naphtylamin-Zink-Reaction tritt bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, bei schwachem Erwärmen sofort ein.

$C_{18}H_{14}N_3OBr$. Ber. C 58.69, H 3.80, N 11.41.
Gef. » 58.35, » 4.18, » 11.24.

Ein unter Anwendung von Zinkstaub und Eisessig durchgeführter Reductionsversuch ergab:

p-Bromphenylazodiphenylamid, *p*, *p*-Dibromazobenzol, *p*, *p*-Dibromhydrazobenzol, *p*, *p*-Dibromazoxybenzol, acetylirtes Diphenylhydrazin, Diphenylamin, *p*-Bromanilin, Ammoniak und möglicher Weise geringe Mengen von *p*-Bromphenylhydrazin.

Die Einzelheiten dieser Untersuchung — schon seit längerer Zeit in der Dissertation von A. Stiegelmann[1]) niedergelegt — werden später an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. eidgenöss. Polytechnicums.

[1]) Strassburg 1896.

525. Edgar Wedekind: Zur Charakteristik stereoisomerer Ammoniumsalze[1].

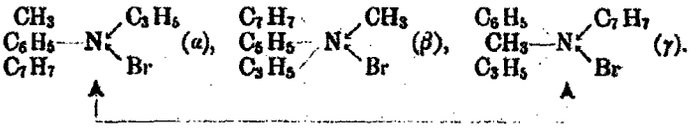
(Eingegangen am 8. December.)

In einer früheren Mittheilung über das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom[2]) habe ich gezeigt, unter welchen Bedingungen gut krystallisirte stereoisomere Ammoniumsalze erhalten werden können. Während nun die Salze des α-Benzylallylmethylphenylammoniumhydroxyds in vorzüglicher Ausbeute gewonnen wurden, sodass ein eingehendes Studium der Derivate derselben möglich war, konnten die Halogensalze der »β-Reihe« nur zum geringen Theil in krystallisirter Form erhalten werden. Um nun dem Einwand zu begegnen, dass die fragliche Isomerie nicht durch verschiedene räumliche Lagerung, sondern durch Bindungsisomerie, d. h. durch Wanderung der Doppelbindung im ungesättigten Radical (Allyl) hervorgerufen worden sei, wurden zunächst die Halogensalze beider Basen einem eingehenden krystallographischen und chemischen Vergleich unterzogen.

Die krystallographische Prüfung, deren Resultate ich wiederum dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Hrn. Dr. A. Fock verdanke, hat ergeben, dass Jodid, Bromid und Chlorid der α-Ammoniumbase unter einander völlig isomorph sind.

Auch die von den Chloriden sich ableitenden Salze der Gold- und Platin-Chlorwasserstoffsäure konnten wenigstens durch die eine oder andere Eigenschaft charakterisirt werden.

Die Bromide wurden analog den Jodiden durch Addition der correspondirenden Bromalkyle an die betreffenden tertiären Amine dargestellt, wie aus folgendem Schema erhellt:



Das »α- und γ-Bromid« sind wiederum identisch, während das β-Bromid eine isomere Form darstellt.

Die Angaben über das bereits früher eingehend beschriebene »α-Jodid« können nunmehr durch folgende Mittheilungen über das Bromid und Chlorid ergänzt werden.

α-(γ-)Benzylallylmethylphenylammoniumbromid.

Aequimolekulare Mengen Benzylmethylanilin und Allylbromid werden gemischt und längere Zeit bei gelinder Temperaturerhöhung

[1]) Fünfte Mittheilung über das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom.

[2]) Diese Berichte 32, 517—529.

sich selbst überlassen: das nicht in Reaction getretene Oel wird abgegossen und die gebildeten Krystalle mit Aether gewaschen. Das durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aceton gereinigte Salz schmilzt unscharf unter Zersetzung zwischen 161—163°.

0.1507 g Sbst.: 0.3524 g CO_2, 0.0858 g H_2O.

0.1496 g Sbst.: 5.5 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{17}H_{20}NBr$. Ber. C 64.15, H 6.28, N 4.4.
Gef. » 63.79, » 6.87, » 4.28.

Schneller erfolgt die Darstellung des »α-(γ-)Bromids« durch Vereinigung von Allylmethylanilin mit Benzylbromid: das so gewonnene Salz schmilzt ebenfalls bei 161—163°.

0.3205 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{17}H_{20}NBr$. Ber. N 4.4. Gef. N 4.41.

Leicht löslich in warmem Alkohol und lauwarmem Wasser; beim Kochen in wässriger Lösung trübt sich die anfangs klare Lösung unter Ausscheidung von Oeltröpfchen, die erst auf Zusatz von verdünnten Säuren wieder verschwinden.

Die krystallographische Untersuchung hat die Annahme über die Identität der α- und γ-Combination bestätigt:

»α-(γ-)Bromid« (isomorph mit dem »α-Jodid«)

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.88888 : 1 : 0.65854$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $r = \{101\}\breve{P}\infty$, $n = \{120\}\infty\breve{P}2$ und $b = \{010\}\infty\bar{P}\infty$.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und etwa bis zu 6 mm lang und 1½ mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht m $\{110\}$ regelmässig vor, während n $\{120\}$ und b $\{010\}$ mehr zurücktreten oder auch wohl ganz fehlen. Sämmtliche Flächen geben gute Spiegelbilder. Irgend welche Anzeichen für Hemiëdrie oder Hemimorphie nicht vorhanden.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 83°\,16'$	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	$= 73°\,4'$	—
$b : n = (010) : (120)$	$= 29°\,23'$	$29°\,21\frac{1}{2}'$
$r : m = (101) : (110)$	$= 63°\,33'$	$63°\,35'$
$r : n = (101) : (120)$	$= 73°\,0'$	$73°\,2'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = c (001).

Erste Mittellinie = Axe b.

Durch die Prismenflächen m $\{110\}$ tritt je eine optische Axe aus, und zwar scheinbar um ca. 45° geneigt gegen die zugehörige Normale in der Richtung zur Achse b.

Aus der wässrigen Lösung des Bromids wird durch Jodkalium ein weisser Niederschlag gefällt, der nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften des »α-(γ-)Jodids« zeigt.

α-Benzylallylmethylphenylammoniumchlorid, $C_{17}H_{20}NCl$.

10 g »α-Jodid« wurden in warmer, wässriger Lösung mittels der berechneten Menge frisch bereiteten Silberoxydes in die Ammoniumbase verwandelt, dann wurde mit concentrirter Salzsäure stark sauer gemacht und die so gewonnene Lösung des Chlorides unter stark vermindertem Druck bei 50—60° zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in warmem Alkohol aufgenommen und langsam mit Aether gefällt; zur Analyse wurde abermals aus Alkohol-Aether umkrystallisirt und im Exsiccator für die Analyse getrocknet:

0.201 g Sbst.: 7.95 ccm $^1/_{10}$-Normalsilbernitrat.

$C_{17}H_{20}NCl$. Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 12.79.

Das »α-Chlorid« schmilzt bei 152—154° und bildet messbare, rhombische Spiesse bei langsamer Krystallisation aus Alkohol-Aether.

Krystallsystem: rhombisch (isomorph mit dem Jodid und dem Bromid).

Beobachtete Formen: $b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty$ und $r = \{100\}\ \breve{P}\infty$.

Die trüben Krystalle sind blätterförmig nach dem Pinakoid $b\{010\}$ und etwa bis zu 4 mm lang bezw. breit und $^1/_5$ mm dick. Die Randflächen $r\{101\}$ waren nicht messbar; es wurde deshalb der ebene Winkel auf dem Pinakoid $b\{010\}$ mit Hülfe des Mikroskopes bestimmt.

Beobachtet

$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$ ca. 73°.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen $= \{001\}$.

Erste Mittellinie = Axe b. $2E =$ ca. 100° (nach Schätzung).

Die Dispersion der Axen ist bei der trüben und unvollkommenen Beschaffenheit des Materiales nicht zu erkennen.

Das »α-Chlorid« ist in den meisten organischen Solventien ziemlich leicht löslich, in Ligroïn und Aether aber unlöslich. In kaltem Wasser ist es ebenfalls spielend leicht löslich; erhitzt man jedoch die klare Lösung, so bildet sich bei der ersten Dampfblase eine intensive Trübung unter Ausscheidung von Oeltröpfchen und die anfangs neutrale Lösung reagirt nach $^1/_2$-stündigem Kochen sauer. Durch Leitfähigkeitsbestimmungen konnte festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit einer gekochten Lösung im Vergleich zu einer ungekochten in Folge der Gegenwart von freier Säure beträchtlich zugenommen hat.

α-Benzylallylmethylphenylammoniumchlorid (kalt gelöst)[1].

v	64	128	256	512	1024
μ bei 25°	92.9	95.0	101.0	102.2	—

Dasselbe nach halbstündigem Kochen.

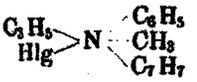
μ bei 25°	137.4	141.8	144.2	139.0	140.3

Da, wie schon oben erwähnt, auch eine kalt bereitete Lösung des »α-Bromids« beim Kochen sich stark trübt, so ist anzunehmen, dass in heissen Lösungen neben der gewöhnlichen Dissociation eine partielle Abspaltung von tertiärem Amin in der Weise erfolgt, dass unter Mitwirkung des Wassers zugleich Halogenwasserstoffsäure und der dem grössten Alkylradical entsprechende Alkohol entsteht:



Durch Zugabe von Mineralsäuren wird das Gleichgewicht aufgehoben und die durch Oeltropfen getrübte Flüssigkeit wird wieder klar. Ich beabsichtige, diesen hydrolytischen Process, der auf die Abnahme der Stabilität derartiger Salze in wässriger Lösung ein interessantes Licht wirft, auf physikalisch-chemischem Wege quantitativ zu verfolgen.

Da nun die heissen Lösungen des Bromids und besonders des Jodids den furchtbar stechenden Geruch des Benzylbromids bezw. Benzyljodids entwickeln, so erscheint nebenher eine directe Abspaltung von Halogenalkyl aus dem nichtionisirten Antheil des Salzes denkbar. Es wäre daraus zu folgern, dass aus dem System



das grösste[2]) Radical »Benzyl« abgespalten wird, trotzdem die Bildung desselben durch Addition von Allylhalogen an Methylbenzylanilin erzielt werden konnte.

Das α-Benzylallylmethylphenylammoniumchloroplatinat fällt als sehr schwer löslicher, gelblich-weisser Niederschlag aus, von dem nur ein Theil durch Auskochen mit sehr viel Wasser in kleinen, unansehnlichen Nadeln erhalten werden kann. Die Analyse des amorphen Rohproductes ergab folgendes Resultat:

$2(C_{17}H_{20}N)PtCl_6$. Ber. Pt 21.7. Gef. Pt 22.8.

[1]) Aus den gewonnenen Daten liessen sich keine Schlüsse über den Dissociationsgrad des asymm. Chlorids ziehen; immerhin ist ein Vergleich mit der Leitfähigkeit des Chlorkaliums von Interesse:

v	64	128	256	512	1024
μ	127.6	131.1	124.6	138.6	142.3 (nach Ostwald).

[2]) Vergl. die analogen Beobachtungen von Claus und dessen Schülern: diese Berichte 19, 2785 ff. und 17, 1324 ff.

Das Chloroaurat des »α-Chlorids« ist dem Platinat sehr ähnlich; es bildet ein gelbliches, amorphes Pulver, das bei 90—94° schmilzt und nur aus viel siedendem Wasser in kleinen, gelben Nadeln gewonnen werden kann.

Aus diesen Beobachtungen dürfte hervorgehen, dass bei der α(γ)-Combination keine Wanderung der Doppelbindung eingetreten ist, da die auf beiden Wegen gewonnenen Jodide, Bromide und Chloride identisch sind, und da ferner die Addition des Allylhalogens an Benzylmethylanilin (α) in der Kälte erfolgt, während eine Isomerisation nur bei der Darstellung des höheren Temperaturen ausgesetzten Allylmethylanilins (γ) denkbar ist.

Schwieriger ist diese Beweisführung in der β-Reihe, da es bisher mangels guter Ausbeuten nicht gelang, die asymmetrische Ammoniumbase rückwärts in den dem grössten Radical entsprechenden Alkohol und in das correspondirende Amin zu zerlegen; wohl aber konnten das Bromid und Chlorid chemisch und krystallographisch charakterisirt werden. Es ergab sich, dass die Stereoisomerie sich auch in den Doppelsalzen mit Goldchlorid und Platinchlorid erhält; die früher gegebene Beschreibung des »β-Jodids« kann jetzt durch folgende Daten ergänzt werden:

β-Benzylallylmethylphenylammoniumbromid.

Aequimolekulare Mengen Benzylallylanilin[1]) (Sdp. 210—225° bei 46 mm) und frisch bezogenes Brommethyl wurden in zugeschmolzenen Röhren bei Wintertemperatur einige Monate sich selbst überlassen: es hatte sich eine geringe Menge tafelartiger Krystalle gebildet, die von dem anhaftenden Oel durch Abpressen befreit wurden.

Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus wenig lauwarmem Wasser oder Chloroform-Aceton wurden fast farblose, wohlausgebildete, monokline Tafeln erhalten, die zur Analyse im Exsiccator getrocknet wurden:

0.0478 g Sbst.: 1.52 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat.

$C_{17}H_{20}NBr$. Ber. Br 25.15. Gef. Br 25.43.

Der Schmelz- bezw. Dissociations-Punkt liegt bemerkenswerth niedriger, als derjenige des α-(γ-)Bromids, nämlich bei 105—107°; das »β-Bromid« ist specifisch schwerer, als das α-(γ-)Bromid. Es liegen also ähnlich wie bei den Jodiden, charakteristische Unterschiede der Stereoisomeren vor; diese gewinnen an Interesse durch die nachstehend mitgetheilte krystallographische Untersuchung, die das Auftreten von hemiëdrischen Flächen am »β-Bromid« wahrscheinlich macht.

[1]) Diese Berichte 32, 521.

Krystallsystem: monoklin, hemiëdrisch?

$a : b : c = 1.1128 : 1 : 1.3084.$

$\beta = 71^{0}\,45'.$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$ o P, $m = \{110\} \infty P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$, $a = \{100\} \infty P \infty$, $w = \{\bar{1}12\} + {}^{1}/_{2}\,P$, $q = \{021\}\ 2\,P \infty$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach o $\{001\}$ und etwa bis zu 4 mm lang bezw. breit und 1 mm dick. Von den angeführten Randformen treten a $\{100\}$ und q $\{021\}$ nur untergeordnet auf oder fehlen auch wohl ganz. Die wenigen, allseitig frei ausgebildeten Individuen lassen Hemiëdrie erkennen. Die Form w $\{\bar{1}12\}$ zeigte immer nur die hintere Hälfte der Flächen, und von den Formen m $\{110\}$ und o $\{\bar{1}11\}$ waren zwar beide Hälften vorhanden, aber sie unterschieden sich durch Grösse und Glanz in sehr deutlicher Weise. In Hinsicht auf die geringe Zahl der gut ausgebildeten Individuen ist es indessen nicht ganz ausgeschlossen, dass die Verhältnisse durch die Auflagerung bedingt sein könnten.

	Beobachtet	Berechnet
$m : c = (110) : (001)$	$= 77^{0}\,34'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 69^{0}\,17'$	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 88^{0}\,10'$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 93^{0}\,13'$	$93^{0}\,10'$
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$=$ —	$61^{0}\,7'$
$c : q = (001) : (021)$	$= 68^{0}\,9'$	$68^{0}\,5'$
$a : q = (100) : (021)$	$= 83^{0}\,0'$	$83^{0}\,17'$
$w : c = (\bar{1}12) : (001)$	$= 45^{0}\,29'$	$45^{0}\,40'$
$w : w = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}2)$	$= 64^{0}\,32'$	$64^{0}\,18'$
$w : a = (\bar{1}12) : (\bar{1}00)$	$=$ —	$76^{0}\,24'$
$o : m = (\bar{1}11) : (110)$	$= 80^{0}\,6'$	$80^{0}\,1'$
$q : m = (021) : (110)$	$=$ —	$53^{0}\,36'$
$q : o = (021) : (\bar{1}11)$	$= 38^{0}\,52'$	$38^{0}\,58'$
$q : o = (021) : (11\bar{1})$	$= 58^{0}\,57'$	$59^{0}\,7'$
$q : w = (021) : (11\bar{2})$	$=$ —	$76^{0}\,3{}^{1}/_{2}'$
$q : w = (021) : (11\bar{2})$	$= 40^{0}\,54'$	$41^{0}\,1'$
$w : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 79^{0}\,52'$	$79^{0}\,52'$
$w : m = (\bar{1}12) : (110)$	$= 77^{0}\,5'$	$77^{0}\,0'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch c $\{001\}$ tritt eine Axe sehr angenähert normal aus.

Das Chlorid der β-Benzylallylmethylphenylammoniumbase konnte ebensowenig wie das »α-Chlorid« direct durch Addition des

entsprechenden Alkylchlorides dargestellt werden, sondern nur indirect aus dem zugehörigen Jodid oder Bromid.

Zu diesem Zweck wird 1 g »β-Jodid« mittels Silberoxyd in die freie asymmetrische Ammoniumbase verwandelt; nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die Lösung des erhaltenen Chlorids im Vacuum bei ca. 60° abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit Aether gefällt. Nach tagelangem Stehen unter zeitweiligem Zusatz von Aether, haben sich kleine, glänzende Prismen ausgeschieden, die, an den Wandungen des Gefässes haftend, direct mit Aether abgewaschen und durch Abkratzen auf einem Uhrglas gesammelt werden.

Das »β-Chlorid« schmilzt bezw. zersetzt sich zwischen 113—116° (Zersetzungspunkt des »α-Chlorids« 152—154°), etwas oberhalb dieser Temperatur wird der Schmelzfluss röthlich, dann schmutzig-braun.

Die krystallographische Untersuchung, die erst kürzlich von Hrn. Dr. A. Fock ausgeführt wurde, hat folgende Resultate geliefert.

β-Chlorid.

Isomorph mit dem »β-Bromid«.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1.054 : 1 : 1.260.$

$\beta = 71° 40'.$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}\ o\,P$, $m = \{110\}\infty P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$, $q = \{021\}\ 2\,P\infty$ und $b = \{010\}\infty P\infty$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach der Basis c $\{001\}$ und von sehr geringer Grösse. Nur einzelne Individuen zeigten Dimensionen bis zu etwa $^3/_4$ mm und bei dem geringen Glanz der Flächen musste man sich meist mit Schimmermessungen begnügen. Von den angegebenen Randformen herrschen o $\{\bar{1}11\}$ und q $\{021\}$ vor, während m mehr zurücktritt; b $\{010\}$ wurde nur an einem Individuum beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 88° 26'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 69° 48'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 77° 30'$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$93° 1'$
$c : q = (001) : (021)$	$=$ (ca.) $68°$	$67° 19'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch c $\{001\}$ tritt eine optische Axe angenähert normal aus.

»β-Chlorid« und »β-Bromid« sind also isomorph und gehören dem monoklinen Systeme an, während das »β-Jodid« den früheren Mit-

theilungen zur Folge im rhombischen System krystallisirt und somit aus der isomorphen Reihe heraus zu fallen scheint.

Diese Beobachtung ist um so merkwürdiger, als das Chlorid aus dem Jodid gewonnen wurde, während das Bromid durch directe Addition dargestellt wurde. Das »β-Jodid« besteht nun aus lamellaren Durchwachsungszwillingen monokliner Individuen; da nun aber die hieraus resultirende monokline Form sich nur höchst gezwungen auf die monokline Form des Bromids bezw. Chlorids zurückführen lässt, erscheint es einfacher, anzunehmen, dass das »β-Jodid« dimorph[1]) ist und beide Modificationen dem monoklinen System angehören, sowie, dass die vorliegende Form die nicht-isomorphe ist. Durch Wechsel der Krystallisationstemperatur hoffe ich die noch fehlende isomorphe Modification zu gewinnen.

Sehr charakteristisch sind das Gold- und Platin-Doppelsalz des »β-Chlorids«: sie sind etwas leichter löslich, als diejenigen des »α-Chlorids« und zeichnen sich durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus.

Das »β-Benzylallylmethylphenylammoniumchloroplatinat« fällt als gelblich-weisser Niederschlag aus, der sich in viel siedendem Wasser löst, um beim Erkalten in langen, bräunlich-gelben Nadeln auszukrystallisiren; Zersetzungspunkt 198—199° unter Grünfärbung.

Das »β-Chloroaurat« fällt als gelblicher Niederschlag aus, der sich ebenfalls in viel kochendem Wasser löst; beim Erkalten krystallisiren zollange, goldgelbe Nadeln aus, die von 102° ab sintern und bei 105—107° schmelzen; Zersetzung tritt erst gegen 180° unter Grünfärbung ein.

Von Wichtigkeit ist, dass es gelang, das charakteristische Chloroaurat sowohl aus dem »β-Chlorid«, als indirect aus dem »β-Bromid« über die Ammoniumbase hinweg darzustellen:

β-Bromid (direct durch Addition dargestellt) → β-Chlorid (indirect aus dem β-Jodid) → β-Chloroaurat vom Schmp. 105—107°.

Hierdurch ist der genetische Zusammenhang der Salze der »β-Reihe« sichergestellt.

[1]) Hr. Dr. A. Fock macht gelegentlich dieser Betrachtungen auf folgende, früher beobachtete Analogiefälle aufmerksam: $HgCl_2$ und $HgBr_2$ krystallisiren in isomorphen, rhombischen Formen, während das Jodid HgJ_2 dimorph ist und im stabilen Zustande tetragonal krystallisirt; ebenso sind $SbCl_3$ und $SbBr_3$ rhombisch und isomorph, während SbJ_3 trimorph ist, von den 3 Formen des Letzteren wurde aber die isomorphe rhombische noch nicht näher beschrieben.

Die vorliegende Mittheilung bezweckt zugleich darauf aufmerksam zu machen, dass ich noch mit der weiteren Untersuchung der von mir aufgefundenen asymmetrischen Salze beschäftigt bin. Ich sehe mich zu dieser ausdrücklichen Erklärung durch die Mittheilung der HHrn. W. J. Pope und Peachey (Proceedings of the chem. Soc. No. 213 [9. IX. 99]) veranlasst, welche das Arbeitsgebiet, um dessen Ueberlassung ich gebeten habe[1]), berührt.

Diese Forscher haben in einer starken, einbasischen, activen Säure der *d*-Camphersulfosäuren bei Ausschluss von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ein Mittel zur Activirung des »*α*-Jodids« und »*α*-Bromids«[2]) gefunden und damit die viel umstrittene Frage nach der Activität des asymmetrischen Stickstoffs im bejahenden Sinne beantwortet.

Dadurch eröffnet sich ein weiteres interessantes Arbeitsfeld, namentlich die Untersuchung der Grenzen der Activität, d. h. ob letztere nur bei genügender Raumerfüllung, oder schon bei asymmetrischen Verbindungen von geringerer Raumgrösse[3]), bezw. bei ringförmigen[3]) Ammoniumsalzen auftritt.

Ich habe mich nun mit den englischen Chemikern dahin verständigt, dass ich die neue Methode in den eben angedeuteten Richtungen bezw. zur eventuellen Activirung der *β*-Ammoniumsalze verwerthen darf, während sie selbst das von mir dargestellte Allyldimethylphenylammoniumjodid einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen gedenken.

Schliesslich sei erwähnt, dass neuerdings Le Bel[4]) seine Angaben über die Activirung des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids auf Grund neuerer Versuche aufrecht erhält; auch hier würden dann, ähnlich wie bei dem Benzylallylmethylphenylammoniumhydroxyd, bisher zwei active und zwei inactive Formen an einem asymmetrischen Stickstoffatom aufgefunden sein.

Tübingen, im December 1899.

[1]) Diese Berichte **32**, 511 und 723.

[2]) Die specifische Drehung ist grösser, als man nach den bisherigen Bemühungen erwarten konnte, nämlich für *d*- und *l*-Bromid $[\alpha]_D = +68.6^0$ bezw. -67.3^0, für *d*- und *l*-Jodid $[\alpha]_D = +52.5^0$ bezw. -51.4^0.

[3]) Z. B. das nur in einer inactiven Form bekannte Methyläthylallylammoniumjodid (Schmp. 75—80°) und der Methyltetrahydrochinolinammoniumjodidessigsäureäthylester vom Schmp. 118—119°; vergl. E. Wedekind, diese Berichte **32**, 526 und 527.

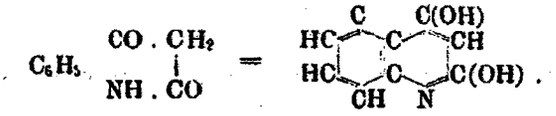
[4]) Compt. rend. **129**, 548—550: »Ueber die Stereochemie des Stickstoffes« vergl. W. Marckwald und v. Droste-Hülshoff, diese Berichte **32**, 560.

526. H. Erdmann: γ-Oxycarbostyril aus Anthranilsäure.

(Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angew. Chemie zu Halle.)

(Eingegangen am 7. December.)

Die dem Indigo nahestehende o-Amidobenzoylessigsäure ist noch nicht dargestellt worden. Wenn sie überhaupt existenzfähig ist, muss sie jedenfalls ausserordentlich leicht unter Wasserabspaltung weiteren Umwandlungen unterliegen, denn als Baeyer und Bloem [1]) diejenige Methode, welche von der Phenylpropiolsäure so leicht zur Benzoylessigsäure führt [2]), auf die *o*-Amidophenylpropiolsäure anwandten, erhielten sie statt der *o*-Amidobenzoylessigsäure das γ-Oxycarbostyril, welches als inneres Anhydrid der *o*-Amidobenzoylessigsäure, aber auch als Dioxychinolin aufgefasst werden kann:



Da man aus Benzoësäureester und Essigester mittels metallischen Natriums den Benzoylessigester in so ausgezeichneter Ausbeute erhält [3]), so lag es nahe, die gleiche Reaction mit dem *o*-Amidobenzoësäureester zu versuchen.

15 ccm reiner Anthranilsäuremethylester [4]) wurden in geschmolzenem Zustande mit 15 ccm Essigester vermischt und 2.3 g metallisches Natrium eingetragen. Da bei Zimmertemperatur nur sehr geringe Einwirkung stattfand, erhitzte man die Mischung am Rückflusskühler im siedenden Wasserbade unter Zugabe von weiteren 15 ccm Essigester. Nun trat bald eine Reaction ein: das Metall sank unter und löste sich langsam in der siedenden und sich allmählich trübenden Flüssigkeit. Nach 3 Stunden war alles Natrium gelöst, man liess erkalten und gab unter äusserer Kühlung mit Eis 6 ccm Eisessig hinzu, wodurch eine dicke, nunmehr neutrale Masse entstand. Das Reactionsproduct wurde mit 15 ccm Wasser und 20 ccm Aether versetzt und die ätherische Schicht von der wässrigen Lösung getrennt. Diese ätherische Lösung enthält offenbar den Aethylester der *o*-Amidobenzoylessigsäure, es ist mir aber nicht gelungen, diesen Körper in reinem Zustande daraus abzuscheiden. Sie trübt sich sofort weisslich, was auf die Ausscheidung eines schwer löslichen Körpers hindeutet, und versucht man von der basischen Natur des erwarteten Amidoketonsäureesters in der Weise Nutzen zu ziehen, dass man ihn

[1]) Diese Berichte [1882] 15, 2151.
[2]) Baeyer, diese Berichte [1882] 15, 2705.
[3]) Claisen und Lowman, diese Berichte [1887] 20, 653.
[4]) E. und H. Erdmann, diese Berichte [1899] 32, 1216.

durch Schütteln der Aetherlösung mit sehr verdünnter Salzsäure isoliren will, so vermehrt sich die bereits spontan beginnende Ausscheidung plötzlich sehr stark, und das Ganze verwandelt sich in eine Emulsion feiner, weisser Krystalle. Abgesaugt, mit 5 ccm Aether und dann mit Wasser ausgewaschen, stellt das so erhaltene, schwer lösliche Product feine, weisse, äusserst voluminöse Nadeln dar, die sich in heisser, sehr verdünnter Natriumcarbonat-Lösung unter Kohlensäure-Entwickelung lösen. Verdünnte Essigsäure erzeugt in dieser Lösung einen im ersten Augenblick flockigen und amorphen Niederschlag, der sich aber beim Erhitzen im Wasserbade schnell in feine, weisse, das ganze Gefäss erfüllende Nadeln verwandelt.

0.1630 g Sbst: 0.4073 g CO_2, 0.0615 g H_2O.

$C_9H_7NO_2$. Ber. C 68.31, H 4.38.
Gef. » 68.19, » 4.22.

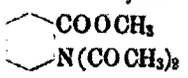
Nach dieser Analyse liegt also zweifellos γ-Oxycarbostyril vor. Damit stimmt auch das sonstige Verhalten des Körpers überein, der sich in allen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwierig auflöst und beim Erhitzen auf dem Platinblech erst bei sehr hoher Temperatur schmilzt, indem er sich dabei ohne wesentliche Zersetzung unverändert verflüchtigt.

Das Filtrat vom γ-Oxycarbostyril schied sich nunmehr glatt in zwei Schichten. Die wässrige, salzsaure Lösung enthielt im Wesentlichen unveränderten Anthranilsäuremethylester: sie liess sich diazotiren, gab bei der Combination mit den Naphtolen Farbstoffe von der Nüance der Azofarben aus Anthranilsäure und lieferte beim Umkochen einen Phenolcarbonsäureester vom charakteristischen Geruche des Gaultheriaöls. Die ätherische Lösung hinterliess dagegen beim Verdampfen ein orangegelbes Oel, welches beim Verschmelzen mit Aetzkali unter Luftzutritt eine schön rothe Farbreaction lieferte. Dieses Oel scheidet beim Stehen compacte Krystalle ab, welche sich durch Waschen mit Aether, wenn auch nicht ohne Verlust, von der syrupösen Mutterlauge trennen lassen. Die so erhaltenen Krystalle (2 g) wurden aus Weingeist umkrystallisirt, wobei nur sehr wenig schwer lösliches Product zurückblieb, das leicht als Dioxychinolin (γ-Oxycarbostyril) erkannt wurde. Aus der weingeistigen Lösung kamen beim langsamen Verdunsten dicke, sehr glänzende, meist dreikantige Prismen, welche gegen 180° schmolzen. Sie besitzen einen brennenden Geschmack und lösen sich in Alkalien erst beim Kochen. Nach den analytischen Ergebnissen liegt ein Diacetylanthranilsäuremethylester vor.

0.2017 g Sbst.: 0.4528 g CO_2, 0.1008 g H_2O.
0.1759 g Sbst.: 0.3952 g CO_2, 0.0832 g H_2O.

$C_{12}H_{13}NO_4$. Ber. C 61.24, H 5.57.
Gef. » 61.27, 61.32, » 5.59, 5.29.

Der Diacetylanthranilsäuremethylester,



spaltet, wie alle verwandten Körper, in wässriger Lösung leicht Essigsäure ab. Als er mit dem zehnfachen Gewicht 25-proc. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wurde, trat sofort der Geruch nach Essigsäure auf, und in wenigen Minuten entstand eine klare Lösung, die sich beim Erkalten mit schönen, farblosen Krystallen füllte. An ihrem Schmelzpunkt (178°) wurden diese leicht als das Chlorhydrat des Anthranilsäuremethylesters erkannt; mit Sodalösung gaben sie sofort intensiven Orangeblüthengeruch und schieden den freien Anthranilsäuremethylester mit allen charakteristischen Eigenschaften ab.

Ich lasse hier noch eine kleine Tabelle über die Schmelzpunkte von einigen Orthoacetderivaten der Benzoësäure folgen, welche vielleicht dem Einen oder dem Anderen der Fachgenossen willkommen sein dürfte.

Acetanthranilsäure	Schmp.	185°
Acetanthranilsäuremethylester . .	»	101°
Diacetanthranilsäuremethylester . .	»	180°
Acetsalicylsäure [1])	»	132°
Acetsalicylsäuremethylester . . .	»	49°
Acetsalicylsäurephenylester . . .	»	98°.

Die Acetsalicylsäure lässt sich übrigens nicht ohne Zersetzung schmelzen; die wieder erstarrte Säure liefert beim Schütteln mit Wasser auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung sofort die Salicylsäurereaction, was bei der reinen Acetsalicylsäure natürlich

[1]) Obwohl die Acetsalicylsäure bereits von Gerhardt (Ann. d. Chem. [1853] 87, 162), von H. v. Gilm (daselbst [1859] 112, 181) und namentlich von Kraut (daselbst [1869] 150, 9) eingehend untersucht worden ist, fehlt in der ganzen Literatur eine Schmelzpunktsbestimmung für diese Säure; die Angabe von Beilstein (Handbuch, 3. Aufl. II, 1496) beruht auf einem Missverständniss. Kraut hat den Erstarrungspunkt der Acetsalicylsäure bei verschiedenen Darstellungsweisen zu 118—118,9° bestimmt und ich kann diese Beobachtung vollkommen bestätigen. Ungefähr gleichzeitig mit der Kraut'schen Veröffentlichung hat Rüdorff (Poggendorff's Annalen 140, 420; 145, 279) Principien für die Bestimmung von Erstarrungspunkten aufgestellt, welche allgemein angenommen zu werden verdienen. Danach fand ich bei verschiedenen Präparaten von Acetsalicylsäure den Erstarrungspunkt bei 118—118,2°; bei dieser Temperatur wurde die bis dahin dünnflüssige Schmelze ganz dickflüssig von ausgeschiedenen Krystallen. Das vollkommene Festwerden trat bei 115—116° ein. Ausser eigenen Präparaten untersuchte ich auch mit dem gleichen Ergebniss eine sehr schöne Probe Acetsalicylsäure, welche schon vor längerer Zeit von der Firma Merck in Darmstadt zu pharmaceutischen Zwecken hergestellt worden war.

nicht der Fall ist, da die Violetfärbung durch die Anwesenheit eines freien Phenolhydroxyls bedingt ist. Auch die Bestimmung des Erstarrungspunktes muss, wenn man nicht viel zu niedrige Werthe erhalten will, unter genauer Berücksichtigung der von Kraut angegebenen Cautelen ausgeführt werden, bietet aber dann ein zuverlässiges Mittel zur Reinheits- und Identitäts-Prüfung.

Erst nach der Abfassung dieser Mittheilung kam mir die Publication von R. Camps [1]) über »Synthese von α- und γ-Oxychinolinen« in die Hand. Camps geht bei seinen Chinolinsynthesen vom *o*-Amidoacetophenon aus, welches gegenwärtig doch noch viel schwerer zugänglich ist, als die Anthranilsäure.

527. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Substituirte Stickstoffbromide und ihre Beziehung zur Bromsubstitution in Aniliden und Anilinen.

(Eingegangen am 4. December.)

Von den Verfassern ist kürzlich (Transact. of the Chem. Soc., 1899, 1046) gezeigt worden, dass die Substitution des Formanilids, Acetanilids und Benzanilids durch Chlor nicht direct erfolgt, sondern dass hierbei zunächst Stickstoffchloride entstehen, welche dann eine Isomerisation erleiden. So geht z. B. das 2.4.6-Trichloracetanilid, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Acetanilid, aus der folgenden Reihe von Umwandlungen hervor:

$$C_6H_5.NH.COCH_3 \rightarrow C_6H_5.NCl.COCH_3 \rightarrow p\text{-}Cl.C_6H_4.NH.COCH_3$$
$$\rightarrow p\text{-}Cl.C_6H_4.NCl.COCH_3 \rightarrow 2.4\text{-}C_6H_3Cl_2.NH.COCH_3$$
$$\rightarrow 2.4\text{-}C_6H_3Cl_2.NCl.COCH_3 \rightarrow 2.4.6\text{-}C_6H_2Cl_3.NH.COCH_3.$$

Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass Brom Aniline und Anilide sogar leichter substituirt als Chlor, erschien es wahrscheinlich, dass Derivate der noch unbekannten Stickstoffbromide existenzfähig sein und eine ähnliche Rolle bei der Bromirung spielen würden, wie die Stickstoffchloride bei der Chlorsubstitution. Diese Voraussetzung hat sich völlig bestätigt; es liessen sich Stickstoffbromide isoliren, welche genau dieselben Umwandlungen in Isomere erlitten, wie die Stickstoffchloride.

In der vorliegenden Mittheilung wird über eine Reihe von Stickstoffbromiden berichtet, welche die Formyl-, Acetyl- und Benzoyl-Gruppe gleichzeitig mit einem Phenyl- oder Bromphenyl-Rest ent-

[1]) Diese Berichte [1899] 32, 3228.

halten. Derartige Verbindungen sind leicht darstellbar durch Behandlung des betreffenden Anilids mit unterbromiger Säure:

$$R.CO\atop R'\!>\!NH + HO.Br = R.CO\atop R'\!>\!N.Br + H_2O.$$

Alle diese Stickstoffbromide sind schwefelgelbe, feste Substanzen von niedrigem Schmelzpunkt, die gut in grossen, durchsichtigen Tafeln oder Prismen krystallisiren. Sie sind sämmtlich ausserordentlich reactionsfähig und ihr Verhalten ist typisch für die Stickstoff-Halogen-Verbindungen.

Behandelt man sie mit Bromwasserstoffsäure, so wird Brom in Freiheit gesetzt und das Anilid regenerirt:

$$R.CO\atop R'\!>\!N.Br + HBr = R.CO\atop R'\!>\!NH + Br_2.$$

Bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff bilden sich das Anilid und Bromcyan.

$$R.CO\atop R'\!>\!N.Br + HCN = R.CO\atop R'\!>\!NH + CN.Br.$$

Durch saure Jodkaliumlösung wird das Anilid regenerirt und Jod in Freiheit gesetzt:

$$R.CO\atop R'\!>\!N.Br + 2\,HJ = R.CO\atop R'\!>\!NH + HBr + J_2.$$

Alkalische Wasserstoffsuperoxydlösungen liefern das Anilid zurück, während sich Sauerstoff entwickelt:

$$R.CO\atop R'\!>\!N.Br + H_2O_2 = R.CO\atop R'\!>\!NH + HBr + O_2.$$

Bei der Behandlung mit mässig verdünnten Säuren, welche mit der unterbromigen Säure nicht reagiren, werden die Stickstoffbromide hydrolysirt, während gleichzeitig freies Brom und Bromsäure entstehen.

$$R.CO\atop R'\!>\!NBr + H_2O = R.CO\atop R'\!>\!NH + HOBr.$$

$$15\,HOBr = 10\,HBr + 5\,HBrO_3 = 3\,HBrO_3 + 6\,Br_2 + 6\,H_2O.$$

Die Stickstoffbromide werden bei weitem leichter hydrolysirt, als die entsprechenden Stickstoffchloride; letztere dürfen z. B. mit verdünnter Essigsäure erwärmt werden, ohne dass sich Chlor entwickelt, während unter gleichen Bedingungen die Stickstoffbromide stets Brom abgeben.

Erwärmt man die Stickstoffbromide mit Anilinen und anderen organischen Verbindungen, so tritt eine heftige Reaction ein und das Anilid wird regenerirt, während ein Bromsubstitutionsproduct der verwendeten Substanz entsteht. Ueber diese Reaction soll in einer späteren Mittheilung ausführlich berichtet werden.

Mit Alkohol setzen sich die Stickstoffbromide äusserst leicht um, wobei sich das Anilid zurückbildet und Aethylbromid, Aldehyd, sowie Aethylacetat nachweisbar sind. Diese Producte verdanken ihre Entstehung höchst wahrscheinlich der Bildung und darauf folgenden Zersetzung von Aethylhypobromit, da der charakteristische durchdringende Geruch des Letzteren sich im Anfang der Reaction bemerkbar macht.

$$\mathrm{R.CO\atop R'}\!>\!N.Br + C_2H_5.OH = \mathrm{R.CO\atop R'}\!>\!NH + CH_3.CH_2.OBr.$$

$$CH_3.CH_2.OBr = CH_3.CHO + HBr.$$

Beim Erhitzen erleiden alle diese substituirten Stickstoffbromide eine bemerkenswerthe Isomerisation: Wenn in denselben ein unsubstituirter Phenylrest mit dem Stickstoff verbunden ist, so wandert das am Stickstoff haftende Bromatom in den Kern und zwar in die Parastellung zu der acylirten Amidogruppe:



Ist die Parastellung schon durch Brom besetzt, so erfolgt der Eintritt der Bromatome nach einander in die beiden Orthostellungen zur Acylaminogruppe.

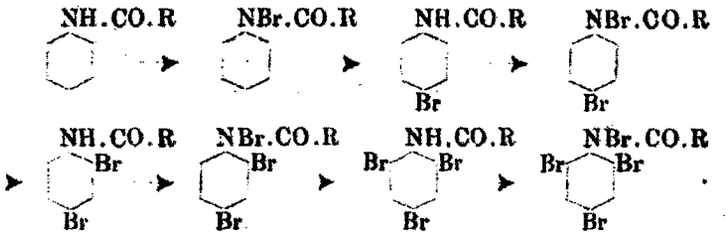
Das Verhalten der substituirten Stickstoffbromide gleicht in dieser Beziehung genau dem der substituirten Stickstoffchloride, Nitramine und Sulfaminsäuren.

Bei diesen Umwandlungen der Stickstoffbromide (Acylbromaminobenzole) wurde bisher niemals die gleichzeitige Bildung von Ortho- und Para-Derivaten beobachtet; wenn möglich entstehen die Letzteren unter Ausschluss der Ersteren.

Bemerkenswerth ist, dass die Leichtigkeit, mit welcher das mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoffatom durch Brom ersetzt wird, in keiner Weise durch die Anhäufung von Brom im Phenylkern beeinflusst wird. Die Stabilität der Verbindungen selbst wird erhöht durch Substitution derjenigen Stellungen im Ring, in welche das reagirende Bromatom wandern könnte; aber die Umwandlung des 2.4.6-Tribromacetanilids in 2.4.6-Tribromphenyl-acetyl-bromstickstoff vollzieht sich eben so leicht, wie die Ersetzung des Wasserstoffs am Stickstoffatom des Acetanilids selbst.

Aus der Existenz und dem Verhalten dieser Verbindungen lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass bei der Bromirung von Aniliden und Anilinen das Halogen zuerst ein Wasserstoffatom der Imido- oder Amido-Gruppe ersetzt und dass dann das so entstandene Stick-

stoffbromid in ein isomeres substituirtes Anilid oder Anilin umgelagert wird:



Hierbei ist es bemerkenswerth, dass der Grad der Leichtigkeit, mit welchem die Umwandlung irgend eines Stickstoff-Bromids oder -Chlorids erfolgt, der Leichtigkeit oder Schwierigkeit entspricht, mit welcher das Umwandlungsproduct direct gebildet wird. So erfordert z. B. das *p*-Bromphenyl-acetyl-stickstoffbromid ein ziemlich langes Erhitzen, um in 2.4-Dibromacetanilid überzugehen, während 2.4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromid in 2.4.6-Tribromacetanilid mit wenigstens der gleichen Leichtigkeit umgewandelt wird. Dies steht in Uebereinstimmung mit den ausserordentlichen Schwierigkeiten, welchen man begegnet, wenn man 2.4-Dibromacetanilid durch directe Bromirung erhalten will. Alle Umstände, welche bei directer Bromirung die Umlagerung des *p*-Bromphenyl-acetyl-stickstoffbromids bewirken, führten vorwiegend zur Bildung und darauf folgenden Umlagerung des 2.4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromids.

Die Untersuchung der substituirten Stickstoff-Chloride und -Bromide ermöglicht, wie wir glauben, die Erklärung zahlreicher anderer, wohlbekannter Thatsachen. Bei der Chlorirung, bezw. Bromirung der Anilide und Aniline erfolgt ungewöhnlich leicht Substitution, und zwar sucht das eintretende Halogenatom im Ring immer eine *p*- oder *o*-Stelle zur Imido- oder Amido-Gruppe auf, vorausgesetzt, dass diese Stellungen nicht besetzt sind. Etwa noch vorhandene, andere, substituirende Gruppen üben anscheinend keinen richtenden Einfluss aus. Da aber die Einwirkung des Chlors oder chlorirenden Mittels, bezw. des Broms oder bromirenden Mittels auf Anilide (und wahrscheinlich auch auf Aniline) zunächst zur Bildung eines Stickstoff-Chlorids, bezw. -Bromids führt, welches dann eine Isomerisation erleidet, so muss die Stellung des Halogens im Ringe hauptsächlich von der Beziehung des Stickstoffatoms zu den Kohlenstoffatomen des Ringes abhängen, während noch vorhandene, andere Gruppen keine Gelegenheit finden, eine specifisch richtende Kraft auszuüben.

Die Thatsache, dass sowohl in den Stickstoff-Chloriden, als auch in den -Bromiden das Halogen direct am Stickstoff haftet, wird bewiesen durch das dem Jodstickstoff genau entsprechende Verhalten,

welches alle diese Verbindungen in ihren Umwandlungen zeigen. Da im Jodstickstoff das Halogen nur mit Stickstoff verbunden sein kann, sind diese Umwandlungen mithin für Stickstoff-Halogen-Verbindungen typisch. Es ist wahrscheinlich, dass in jedem Fall der Bildung der Stickstoffbromide eine Addition von unterbromiger Säure an das Amid vorausgeht. Unsere Arbeit über Jodstickstoff, welche zeigt, dass Letzterer aus Ammoniumhypojodit entsteht, unterstützt diese Ansicht, jedoch haben wir bisher derartige Verbindungen noch nicht isolirt.

Experimentelles.

Phenyl-acetyl-stickstoffbromid (Acetylbromaminobenzol), $C_6H_5 . NBr . CO . CH_3$.

Diese Substanz wird dargestellt, indem man eine Lösung von unterbromiger Säure in geringem Ueberschuss zu einer gesättigten, auf 0° abgekühlten Lösung von Acetanilid bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat fügt oder auf Acetanilid, das in Kaliumbicarbonatlösung suspendirt ist, einwirken lässt. Die unterbromige Säure gewinnt man leicht durch Schütteln von Brom mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd.

Es scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer Körper ab, welcher — wie alle Stickstoffbromide — aus Petroläther umkrystallisirt werden kann. Darstellung und Umkrystallisation müssen schnell ausgeführt werden, da die Substanz sich äusserst leicht isomerisirt. Phenyl-acetylstickstoffbromid krystallisirt in glitzernden, schwefelgelben, durchsichtigen Platten, die bei 88° schmelzen und sich leicht in Chloroform, mässig in leichtem Petroläther lösen.

Das mit Stickstoff direct verbundene Brom liess sich auch durch Titriren der Jodmenge bestimmen, welche aus angesäuerter Jodkaliumlösung durch das Bromid in Freiheit gesetzt wurde:

0.2172 g Sbst.: 20.3 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.
0.1855 g Sbst.: 0.1636 g AgBr.

C_8H_8ONBr. Ber. Br 37.35. Gef. Br 37.37, 37.53.

Bewahrt man die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur auf, so geht sie langsam in das isomere *p*-Bromacetanilid, $Br . C_6H_4 . NH . COCH_3$, vom Schmp. 167° über. Schon in wenigen Stunden hat ein beträchtlicher Theil diese Umwandlung erlitten, welche schliesslich quantitativ wird, ohne dass nebenher ein anderes Product entsteht. In wenigen Augenblicken tritt Isomerisation ein, wenn man das Phenyl-acetyl-stickstoffbromid etwas über den Schmelzpunkt erhitzt; die geschmolzene Masse erstarrt dann und schmilzt nicht eher wieder, als bis der Schmelpunkt des *p*-Bromacetanilids auf einen oder wenige Grade erreicht ist. Wenn irgendwie grössere

Quantitäten des Stickstoffbromids geschmolzen werden, ist die entwickelte Wärme so gross, dass die Reaction heftig wird. Beim Erwärmen mit Wasser oder anderen indifferenten Mitteln findet die Umwandlung schnell, jedoch ruhig statt. Verdünnte Säuren veranlassen ungefähr die gleiche Reaction, doch wird nebenher eine kleine Quantität Substanz hydrolysirt und etwas Brom in Freiheit gesetzt.

p-Bromphenyl-acetyl-stickstoffbromid (Acetylbromamino-*p*-brom-benzol), $C_6H_4Br.NBr.COCH_3$.

Dieses Stickstoffbromid stellt man aus dem *p*-Bromacetanilid in der oben beschriebenen Weise her; an Stelle der unterbromigen Säure kann jedoch auch eine Lösung von Brom in Kalium-Hydroxyd oder -Bicarbonat verwendet werden. Das Product krystallisirt gut in charakteristischen, sechsseitigen, schwefelgelben Platten, die bei 108° schmelzen und die allgemeinen Eigenschaften der Gruppe aufweisen.

Beim Aufbewahren färben sich die Krystalle röthlich und wandeln sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in 2.4-Dibromacetanilid, $C_6H_3Br_2.NH.COCH_3$, vom Schmp. 146° um. Diese Umwandlung vollzieht sich schnell, wenn man die Substanz in Wasser bringt und auf 100° erhitzt. Doch verläuft die Isomerisation hier nicht so rasch, wie beim entsprechenden Stickstoffchlorid; sie ist selbst nach mehrmonatlichem Stehen des Präparates noch nicht ganz vollständig; die in heissem Wasser schmelzende Masse erstarrte erst, als einige Minuten gekocht wurde. Diese langsame Umwandlung entspricht der wohlbekannten Schwierigkeit, 2.4-Dibromacetanilid durch directe Bromirung von Acetanilin darzustellen.

0.3198 g Sbst.: 21.7 ccm n/10-Jodlösung.
0.2151 g Sbst.: 0.2752 g AgBr.

$C_8H_7ONBr_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 27.29. Gef. Br 27.13.
» » (Gesammt-) 54.57. » » 54.45.

2.4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromid (Acetylbromamino-2.4-dibrombenzol), $C_6H_3Br_2.NBr.COCH_3$.

Diese Verbindung krystallisirt in glänzenden, gelben, kurzen Prismen und schmilzt bei 110°. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur völlig beständig und kann in ganz reinem Zustande monatelang unverändert aufbewahrt werden. Erhitzt man sie jedoch auf dem Wasserbad oder besser im Rohr auf 100°, so wandelt sie sich schnell in 2.4.6-Tribromacetanilid, $C_6H_2Br_3.NH.COCH_3$, vom Schmp. 232° um. Dieser leichten Umwandlung entspricht es, dass Acetanilid ohne Schwierigkeiten durch directe Bromirung in 2.4.6-Tribromacetanilid übergeführt werden kann; es steht im Gegensatz dazu, dass das entsprechende Stickstoffchlorid sich nur schwierig isomerisiren lässt.

0.3277 g Sbst.: 17.5 ccm n/10-Jodlösung.
0.2730 g Sbst.: 0.4135 g AgBr.

$C_8H_6ONBr_3$. Ber. Br (am Stickstoff) 21.49. Gef. Br 21.35.
» » (Gesammt-) 64.49. » » 64.46.

Erwärmt man derartige Stickstoffbromide mit Säuren, so werden sie sämmtlich, mehr oder weniger leicht, theilweise hydrolysirt und umgelagert; beim stärkeren Erhitzen für sich zersetzen sie sich und geben Brom ab, unter Bildung einer braunen Masse, in welcher das entsprechende Anilid nachgewiesen werden kann.

2.4.6-Tribromphenyl-acetyl-stickstoffbromid (Acetylbromamino-2.4.6-tribrombenzol, $C_6H_2Br_3.NBr.COCH_3$.

2.4.6-Tribromacetanilid wird sehr leicht und vollständig durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf dem gewöhnlichen Wege in diese Verbindung übergeführt, welche in dicken, gelben Prismen krystallisirt und bei 123° schmilzt. Die Substanz zeigt alle charakteristischen Eigenschaften und Reactionen der Stickstoffbromide und wird sehr leicht durch Erwärmen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien hydrolysirt. Bei starkem Erhitzen zersetzt sie sich unter Abgabe von Brom und Bildung von 2.4.6-Tribromacetanilid, $C_6H_2Br_3.NH.COCH_3$, und anderer Producte. In Chloroform- oder Petroläther-Lösung zerfällt sie beim Aufbewahren langsam unter Abspaltung von Acetylbromid.

0.3999 g Sbst.: 17.7 ccm n/10-Jodlösung.
0.2878 g Sbst.: 0.4788 g AgBr.

$C_8H_5ONBr_4$. Ber. Br (am Stickstoff) 17.73. Gef. Br 17.69.
» » (Gesammt-) 70.93. » » 70.80.

Phenyl-formyl-stickstoffbromid (Formylbromaminobenzol), $C_6H_5.NBr.CHO$.

Stickstoffbromide, welche die Formylgruppe enthalten, lassen sich in der üblichen Weise darstellen und reinigen. Die vorliegende Verbindung krystallisirt in blassgelben Prismen, die unter geringer Zersetzung bei 88—89° schmelzen.

Innerhalb 24 Stunden wandelt sie sich quantitativ in *p*-Bromformanilid, $Br.C_6H_4.NH.CHO$, vom Schmp. 119° um, wobei ihre Farbe nur wenig dunkler wird. Beim Erhitzen unter Wasser vollzieht sich die Umwandlung äusserst schnell, aber es entsteht ein etwas schmieriges Product, aus welchem jedoch reines *p*-Bromformanilid durch Ausziehen mit heissem Wasser gewonnen werden kann.

0.3535 g Sbst.: 35.3 ccm n/10-Jodlösung.

C_7H_6ONBr. Ber. Br 39.97. Gef. Br 39.92.

p-Brompheuyl-formyl-stickstoffbromid (Formylbrom-amino-*p*-brombenzol), $C_6H_4Br.NBr.CHO$,

krystallisirt in dünnen, durchscheinenden Platten von glänzend gelber Farbe, welche bei 113° schmelzen und sich beim Aufbewahren oder Erwärmen unter Wasser in 2.4-Dibromformanilid, $C_6H_3Br_2.NH.CHO$, vom Schm. 146° umwandeln.

0.2598 g Sbst.: 18.75 ccm n/10-Jodlösung.

$C_7H_5ONBr_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 28.66. Gef. Br 28.86.

2.4-Dibromphenyl-formyl-stickstoffbromid (Formylbrom-amino-2.4-Dibrombenzol), $C_6H_3Br_2.NBr.CHO$,

krystallisirt gut in grossen, hellgelben Platten, welche bei 87° schmelzen, zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Gruppe und wandelt sich beim Erhitzen in 2.4.6-Tribromformanilid, $C_6H_2Br_3.NH.CHO$, vom Schmp. 221.5° um.

0.3020 g Sbst.: 17.05 ccm n/10-Jodlösung.

$C_7H_4ONBr_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 22.34. Gef. Br 22.57.

2.4.6-Tribromphenyl-formyl-stickstoffbromid (Formyl-bromamino-2.4.6-tribrombenzol), $C_6H_2Br_3.NBr_3.CHO$.

Das 2.4.6-Tribromformanilid ist in das zugehörige Stickstoffbromid mit grosser Leichtigkeit überführbar. Letzteres krystallisirt in dicken, gelben Prismen, welche bei 90° schmelzen. Erheblich über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter Bromabgabe und Bildung von 2.4.6-Tribromformanilid, neben anderen Producten.

0.3926 g Sbst.: 18 ccm n/10-Jodlösung.

$C_7H_3ONBr_4$. Ber. Br (am Stickstoff) 18.30. Gef. Br 18.33.

Phenyl-benzoyl-stickstoffbromid (Benzoylbromamino-benzol), $C_6H_5.NBr.COC_6H_5$.

Die Darstellung des Benzoylstickstoffbromids gestaltet sich, in Folge der geringen Löslichkeit des Benzanilides, schwieriger, als die der analogen Formyl- und Acetyl-Derivate, es kann indessen erhalten werden, wenn man eine alkoholische Lösung des Anilids langsam in eine stark überschüssige Lösung unterbromiger Säure einlaufen lässt, welche Kaliumbicarbonat enthält und in einer Kältemischung gekühlt wird. Unter diesen Bedingungen erleidet das Stickstoffbromid keine Umlagerung oder Zersetzung, vorausgesetzt, dass immer ein Ueberschuss von unterbromiger Säure vorhanden ist und man die Temperatur nicht über 0° steigen lässt, bis das Stickstoffbromid von der alkoholischen Flüssigkeit abfiltrirt ist. Erweist sich das Anilid als in kaltem Alkohol nicht genügend löslich, so muss eine heisse Lösung angewendet werden.

Phenylbenzoylstickstoffbromid krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten Platten oder sehr kurzen Prismen von schwach gelblicher Farbe; es schmilzt bei 99° und zeigt alle Eigenschaften der Gruppe. Wie alle Stickstoffbromide, ist es leicht löslich in Chloroform, Benzol, wenig löslich in Petroläther und Essigsäure. Nach kurzem Stehen scheiden diese Lösungen *p*-Brombenzanilid, $Br.C_6H_4.NH.COC_6H_5$, vom Schmp. 204° ab. Diese Umwandlung, welche von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet ist, verläuft quantitativ und erfolgt sofort, wenn die Lösungen erwärmt werden.

0.3476 g Sbst.: 25.25 ccm n/10-Jodlösung.

$C_{13}H_{10}ONBr$. Ber. Br 28.96. Gef. Br 29.03.

p-Bromphenyl-benzoyl-stickstoffbromid (Benzoylbromamino-*p*-brombenzol), $C_6H_4Br.NBr.COC_6H_5$,

bildet glänzende, hellgelbe Krystalle, welche in ihrer Gestalt sich dem Octaëder nähern, bei 132—133° schmelzen.

0.3374 g Sbst.: 18.88 ccm n/10-Jodlösung.

$C_{13}H_9ONBr_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 22.52. Gef. Br 22.38.

Aus einer Eisessig-Lösung scheidet sich beim Aufbewahren langsam 2.4-Dibrombenzanilid, $C_6H_3Br_2.NH.COC_6H_5$, vom Schmp. 134° ab. Diese Umwandlung erfolgt nicht sehr schnell, es kann sogar einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden, ohne dass sie in erheblichem Umfange eintritt.

2.4-Dibromphenyl-benzoyl-stickstoffbromid (Benzoylbromamino-2.4-dibrombenzol), $C_6H_3Br_2.NBr.COC_6H_5$,

krystallisirt in prismatischen Platten, welche nur sehr schwach gelb gefärbt sind und bei 121° unter geringer Zersetzung schmelzen.

0.2132 g Sbst.: 9.8 ccm n/10-Jodlösung.

$C_{13}H_8ONBr_3$. Ber. Br (am Stickstoff) 18.42. Gef. Br 18.38.

Durch 1/2-stündiges Erhitzen im Rohr auf 100°, wird das Stickstoffbromid in 2.4.6-Tribrombenzanilid, $C_6H_2Br_3.NH.COC_6H_5$, vom Schmp. 198° umgewandelt.

2.4.6-Tribromphenyl-benzoyl-stickstoffbromid (Benzoylbromamino-2.4.6-tribrombenzoyl), $C_6H_2Br_3.NBr.COC_6H_5$, krystallisirt aus Petroläther in langen, glänzend gelben, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 121°.

0.1403 g Sbst.: 5.5 ccm n/10-Jodlösung.

$C_{13}H_7ONBr_4$. Ber. Br (am Stickstoff) 15.59. Gef. Br 15.67.

Wir haben ähnliche Verbindungen noch aus einer grösseren Zahl substituirter Anilide und aus anderen Substanzen erhalten, in welchen Wasserstoff mit Stickstoff verbunden ist. Die Untersuchung dieser Körper behalten wir uns vor.

Zum Schluss möchten wir Hrn. W. H. Hurtley unseren Dank für seine sehr werthvolle Hülfe bei der Durchführung dieser Arbeit aussprechen.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomew's Hospital und College. London E. C.

---

528. J. Tcherniac: Erwiderung in Bezug auf Aethyldichloramin.

(Eingegangen am 18. December.)

In den Jahren 1876—78 habe ich Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylamin[1]) und Aethylacetchloramid[2]) mittels Hypochloriten beschrieben, welche sich später als eine allgemeine Methode zur Gewinnung organischer Chlorstickstoffderivate erwiesen haben. Indem sich nun H. Paloma a[3]) speciell mit meiner Vorschrift zur Darstellung des Dichloräthylamins beschäftigt, welche sonst allgemein befriedigt hat[4]), glaubt er eine Aenderung einführen zu müssen, die, wie er meint, bei besserer Ausbeute ein gegen Wasser beständigeres Product ergiebt. Ich bedauere, dass meine langjährige Bekanntschaft mit dem Dichloräthylamin mich dazu zwingt, dieser Meinung entgegenzutreten. Bei genauer Befolgung meiner Vorschrift erhält man an gereinigtem und destillirtem[5]) Dichloräthylamin etwas mehr, als das Gewicht des angewandten, trocknen und salmiakfreien Chlorhydrats, also ziemlich so viel wie Paloma a nach seiner Arbeitsweise angiebt (105 pCt.). Wenn auch diese Ausbeute keine schlechte ist, entspricht sie doch nur etwa 75 pCt. der theoretischen, sodass an der Bildung von Nebenproducten in keinem Falle gezweifelt werden kann.

Was das Verhalten gegen Wasser betrifft, so habe ich schon vor vielen Jahren bemerkt, dass hierbei äusserliche Bedingungen maassgebend sind, und zwar ist es das Licht, auch das diffuse, welches die Hauptursache der Zersetzung ist, gleichgültig, ob Wasser zugegen ist oder nicht. Dementsprechend bewahre ich das trockne Dichloräthylamin in Flaschen von rothem Glase an einem kühlen und dunklen Ort auf und finde die Haltbarkeit sehr befriedigend.

---

[1]) Diese Berichte 9, 146.

[2]) Norton und Tcherniac, Bull. Soc. Chim. (2) 30, 106.

[3]) Diese Berichte 32, 3343.

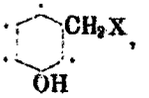
[4]) S. u. A. die schönen Arbeiten von Bamberger und Renauld, diese Berichte 28, 1683; Lippmann und Regensdorfer, ibid. 30, 2053.

[5]) Die Destillation mit Thermometer ist immer eine Garantie der Reinheit. Ob man fractionirt oder nicht, hängt ganz von den Ansprüchen ab, die man an das Präparat stellt.

529. K. Auwers: Ueber Beziehungen zwischen der Constitution von Meta-Phenolhaloïden und ihrem Verhalten gegen Alkalien.

(Eingegangen am 19. December.)

Ich habe kürzlich[1]) darauf hingewiesen, dass sich Meta-Phenolhaloïde,



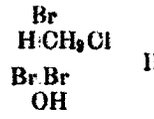
gegen wässrige Natron- oder Kali-Lauge je nach der Art ihrer Kernsubstituenten sehr verschieden verhalten, denn einzelne dieser Verbindungen werden von Alkalien augenblicklich zerstört, während andere längere Zeit ohne wesentliche Veränderung in verdünnten Laugen gelöst bleiben können. Um den Einfluss der einzelnen Substituenten etwas genauer kennen zu lernen, habe ich gemeinsam mit Hrn. O. Anselmino das Verhalten von 25 Meta-Phenolhaloïden gegen verdünnte Natronlauge geprüft. Die meisten dieser Körper stammten von früheren Arbeiten her, einige wenige wurden für diesen Zweck eigens dargestellt.

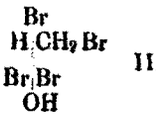
Die Untersuchung wurde in folgender Weise durchgeführt: Die Substanzen wurden zunächst in wenig Alkohol, wenn nöthig unter Erwärmen, gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt, um sie in fein vertheilten Zustand zu bringen. Zu dem dünnen Brei fügte man dann ein paar Tropfen verdünnter chlorfreier Natronlauge und schüttelte einige Augenblicke. Mit ganz vereinzelten Ausnahmen entstand eine klare Lösung, die in fünf Theile getheilt wurde. Den ersten säuerte man nach 15 Secunden, vom Zusatz des Alkalis an gerechnet, mit verdünnter reiner Salpetersäure an, den zweiten nach 1 Minute, den dritten nach 5 Minuten, den vierten nach $^1/_4$ Stunde, den letzten endlich nach 1 Stunde. Bei jodhaltigen Verbindungen wurde mitunter mit Essigsäure angesäuert, um die Abscheidung von Jod zu vermeiden. Sobald der Niederschlag sich ordentlich abgesetzt hatte, was meist bald geschah, wurde filtrirt und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt.

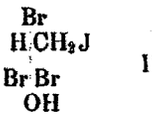
Ich lasse zunächst die Liste derjenigen Phenole folgen, bei denen auch nach $^1/_4$-stündigem Verweilen in der alkalischen Lösung Silbernitrat keine Veränderung oder nur eine Opalescenz oder — in einem Falle — einen ganz geringen Niederschlag hervorrief, eine Abspaltung von Halogenwasserstoff also garnicht oder in sehr geringem Maasse

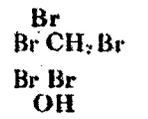
[1]) Diese Berichte 32, 2983.

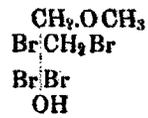
stattgefunden hatte. Der Benzolkern ist in den Formeln durch einen Strich angedeutet.

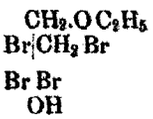
I. 

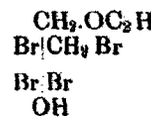
II. 

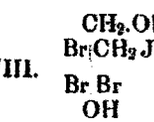
III. 

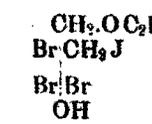
IV. 

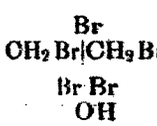
V. 

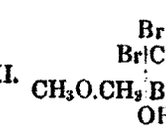
VI. 

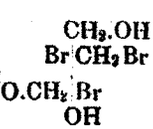
VII. 

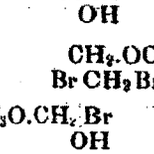
VIII. 

IX. 

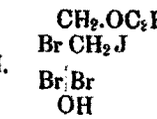
X. 

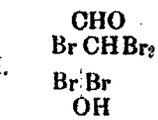
XI. 

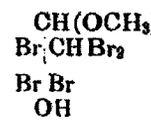
XII. 

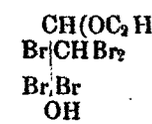
XIII. 

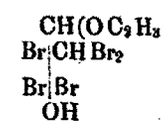
Zur gleichen Gruppe gehören auch die folgenden fünf Verbindungen:

I. 

II. 

III. 

IV. 

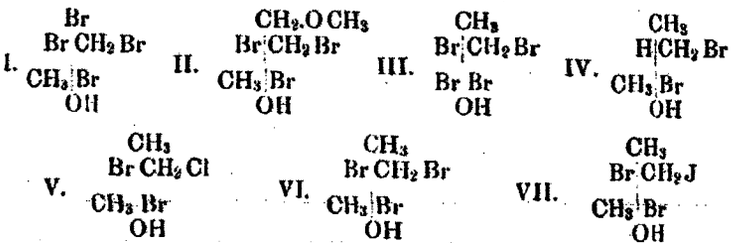
V. 

Allerdings konnte bei diesen Substanzen von Anfang an durch Silbernitrat eine geringe Abspaltung von Halogenwasserstoff nachgewiesen werden, allein diese nahm bei längerem Stehen garnicht, oder nur sehr unbedeutend zu, ein Zeichen, dass nicht das Alkali die Ursache der beobachteten geringen Zersetzung war. In der That liess sich nachweisen, dass diese Körper im Gegensatz zu den ersten 13 Verbindungen schon beim Auflösen in Alkohol etwas verändert werden, denn fällte man sie durch Wasser aus ihren alkoholischen Lösungen aus und fügte zu dem Filtrat Silbernitrat, so trat eine Opalescenz oder Trübung ein, deren Stärke derjenigen entsprach, die man bei der Untersuchung der alkoholischen Lösungen im Beginn beobachtete.

Vier von jenen 5 Verbindungen enthalten eine $CHBr_2$-Gruppe und sind wahrscheinlich deswegen empfindlicher gegen Alkohol; der

fünfte Körper, ein Jodid, ist in Alkohol erheblich schwerer löslich, als die anderen untersuchten Substanzen und musste deswegen etwas länger mit Alkohol gekocht werden.

Diesen 18 beständigen Verbindungen stehen die folgenden 7 gegenüber, die von Alkali so rasch angegriffen werden, dass Silbernitrat spätestens nach 1 Minute eine deutliche Opalescenz, spätestens nach 5 Minuten einen deutlichen Niederschlag erzeugt:



Vergleicht man die Formelbilder der beiden Gruppen, so erkennt man als charakteristischen Unterschied, dass keine Formel aus der ersten Gruppe ein Methyl enthält, dagegen alle aus der zweiten Gruppe. Dieses Radical scheint somit von ausschlaggebendem Einfluss auf das Verhalten der Meta-Phenolhaloïde gegen Alkalien zu sein.

Demgegenüber tritt der etwaige Einfluss der anderen Substituenten in den bisher untersuchten Körpern vollkommen zurück. Beispielsweise enthalten die Substanzen der ersten Gruppe als Kernsubstituenten ausser Bromatomen: H, $CH_2.OH$, $CH_2.OCH_3$, $CH_2.OC_2H_5$, $CH_2.OC_2H_3O$; theils einfach, theils mehrfach; doch ein wesentlicher Unterschied in der Beständigkeit dieser Verbindungen gegen Alkalien besteht nicht. Allerdings waren einzelne dieser Körper auch nach einstündigem Stehen ihrer alkalischen Lösungen kaum angegriffen, während bei anderen nach dieser Zeit eine mehr oder weniger starke Abspaltung von Halogenwasserstoff eingetreten war, indessen waren diese Unterschiede im Vergleich zu dem Verhalten der Körper der zweiten Gruppe ganz unerheblich, z. Th. mögen sie auch durch Ungleichheiten in der Concentration der einzelnen Lösungen hervorgerufen worden sein.

Ein Unterschied besteht höchstens in der Richtung, dass die Phenoljodide im Allgemeinen — ceteris paribus — den höchsten Grad von Beständigkeit Alkalien gegenüber zu besitzen scheinen.

Dass die Unbeständigkeit bestimmter Meta-Phenolhaloïde in der That mit der Anwesenheit von Methylgruppen im Molekül innig zusammenhängt, wird noch deutlicher, wenn man das Verhalten der sieben, oben angeführten, leicht zersetzlichen Verbindungen etwas genauer betrachtet. Es sei daher gestattet, die bei diesen Körpern mit

Silbernitrat erhaltenen Reactionen, wie sie in unserer Beobachtungstabelle verzeichnet sind, wiederzugeben[1]).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
nach ¼ Minute	kl.	schw. Op.	Op.	st. Nd.	schw. Nd.	st. Nd.	Op.
» 1 »	Op.	Op.	Nd.	»	»	»	st. Op.
» 5 »	Nd.	Nd.	st. Nd.	»	st. Nd.	»	Nd.
» ¼ Stunde	st. Nd.	»	»	»	»	»	st. Nd.
» 1 »	»	st. Nd.	»	»	»	»	»

Wie man sieht, sind von den fünf Phenolbromiden der Tabelle die drei, welche nur ein Methyl besitzen, wesentlich beständiger, als die beiden mit zwei Methylgruppen. Diese beiden Verbindungen sind von allen bisher untersuchten Meta-Phenolhaloïden am empfindlichsten gegen Alkalien, denn die Zersetzung beginnt so bald und schreitet so rasch fort, dass die alkalische Lösung, wenn sie überhaupt klar erhalten werden kann, sich bereits nach wenigen Secunden durch die Abscheidung gallertartiger oder flockiger Zersetzungsproducte trübt. In dem Verhalten des Dibrom-*m*-oxypseudocumyljodids tritt dagegen wieder die grössere Beständigkeit der Jodide gegenüber den Bromiden zu Tage; doch wird auch dieser Körper rasch zersetzt.

Die mitgetheilten Thatsachen genügen, um den eigenthümlichen Einfluss von Methylgruppen auf die Beständigkeit von Meta-Phenolhaloïden zu kennzeichnen, und regen gleichzeitig zu weiteren Versuchen an.

So sind bis jetzt nur solche methylirte Phenolhaloïde untersucht worden, in denen sich die Methylgruppen in Ortho- oder Para-Stellung zum CH_2X (X = Cl, Br, J) befinden. Es wäre von Interesse festzustellen, ob auch ein metaständiges Methyl dieselbe Wirkung auszuüben vermag; freilich wird es voraussichtlich schwierig sein, solche Verbindungen darzustellen.

Ferner ist festgestellt, dass der Einfluss einer Methylgruppe erlischt, wenn ein negativer Substituent, wie OH, OCH_3, OC_2H_5 und $O.C_2H_3O$, in sie eingeführt ist. Es ist zu untersuchen, ob der Eintritt positiver Substituenten, etwa NH_2, NHR und NR_2, in eine Methylgruppe ihre Wirkung in gleicher Weise aufhebt.

[1]) kl. = klar, schw. = schwach, st. = stark, Op. = Opalescenz, Nd. = Niederschlag.

Endlich ist zu prüfen, ob die homologen Alkyle ähnlich, wenn auch vielleicht in abgeschwächtem Maasse, die Beständigkeit von Meta-Phenolhaloïden gegen Alkalien zu beeinflussen vermögen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

530. K. Auwers und O. Anselmino: Ueber den Abbau von Phenolen durch Bromirung.

(Eingegangen am 19. December.)

Bei Untersuchungen über die Phenolbromide wurde mehrfach beobachtet, dass bei gewissen Bromirungsversuchen an Stelle der erwarteten Verbindungen Derivate der nächst niederen Homologen der angewandten Phenole entstanden, also eine Abspaltung von Kohlenstoff eingetreten war. Dies gab Veranlassung, die Phenole selbst in dieser Richtung zu untersuchen und führte zur Auffindung einer unerwarteten Reaction und Gesetzmässigkeit.

Erhitzt man Phenole oder deren Bromsubstitutionsproducte mit überschüssigem Brom im Rohr, so werden allgemein höher bromirte Derivate der betreffenden Phenole gebildet; wie weit die Bromirung fortschreitet, hängt dabei in erster Linie von der eingehaltenen Temperatur ab. So liefert beispielsweise das Dibrompseudocumenol bei 100° das bekannte Trisubstitutionsproduct des Pseudocumenols vom Schmelzpunkt 126°, während bei 135° ein Pentabromid entsteht. Aus Tribrom-*o*-xylenol erhält man bei 130° ein Pentabromderivat, bei 190° ein Heptabromid u. s. w. Eine Abspaltung von Methylgruppen hat sich bei derartigen Reactionen, wenn sie in normaler Weise ausgeführt wurden, niemals bemerkbar gemacht [1]).

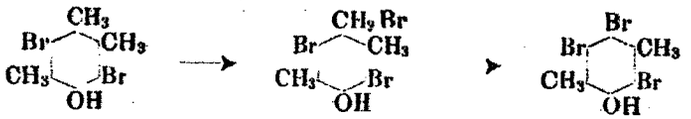
Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man auf dieselben Phenole Brom im offenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Zweckmässig verwendet man für diese Versuche Phenole, deren leicht durch Halogene substituirbare Kernwasserstoffatome bereits durch Brom ersetzt sind, damit die erste Einwirkung des Broms nicht zu heftig ist; doch erhält man auch bei Verarbeitung der Stammphenole die gleichen Endproducte.

Uebergiesst man beispielsweise Dibrompseudocumenol in einer Schale mit Brom, so löst es sich, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, ruhig und ohne merkliche Erwärmung auf. Lässt man die

[1]) Ob Derartiges in untergeordnetem Maasse als Nebenreaction geschieht, mag dahingestellt bleiben; doch muss hervorgehoben werden, dass die Ausbeuten an den normalen, durch Substitution entstandenen, Reactionsproducten vielfach vorzüglich — bis zu 90 pCt. d. Th. — sind.

Lösung, mit einem Uhrglase bedeckt, stehen und verdunstet von Zeit zu Zeit eine kleine Probe, so findet man, dass zunächst die hinterbleibenden Rückstände mehr und mehr alkaliunlöslich werden, bis schliesslich nur noch Spuren alkalilöslicher Substanz vorhanden sind. Bleibt das Gemisch aber über diesen Zeitpunkt hinaus stehen, dann beginnt das Reactionsproduct, sich wieder in Alkali zu lösen, und man erhält meist nach einer bestimmten Zeit ein Product, das wie das Ausgangsmaterial vollkommen, oder bis auf Spuren, löslich in Alkalien ist. Bei noch längerem Stehen pflegt in der Regel Verharzung einzutreten.

Die Untersuchung der in den einzelnen Zeitpunkten entnommenen Reactionsproducte hat nun ergeben, dass das Dibrompseudocumenol zunächst in das alkaliunlösliche Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid vom Schmp. 126° übergeht und aus diesem durch Verdrängung der paraständigen Seitenkette durch Brom das Tribrom-*p*-xylenol entsteht:



Analog verhalten sich zahlreiche andere Phenole.

Im ersten Augenblick erscheint es überraschend, dass Brom oder Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur im offenen Gefäss diese Spaltung zu bewirken vermag, während im Rohr selbst bei hohen Temperaturen ganz überwiegend oder ausschliesslich normale Substitutionsprocesse stattfinden.

Der verschiedene Verlauf der Reaction in beiden Fällen wird dadurch bedingt, dass im Rohr der Einfluss von Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, im offenen Gefäss dagegen der bei der Bromirung entstehende Bromwasserstoff Wasser aus der Luft anziehen kann, also ein Gemisch von Brom und wässriger Bromwasserstoffsäure auf die Phenole einwirkt. Sorgt man für Ausschluss von Feuchtigkeit, so bleibt die Reaction auch im offenen Gefäss bei der Bildung von Substitutionsproducten des angewandten Phenols stehen. Entsprechend wird die Abspaltung der Seitenkette sehr erleichtert und die Reaction wesentlich beschleunigt, wenn man von Anfang an dem Brom etwas Wasser oder wässrige Bromwasserstoffsäure zusetzt.

Bei der Reaction spielen offenbar die als Zwischenproducte entstehenden alkaliunlöslichen Phenolbromide eine Rolle.

Da sich im Allgemeinen Para- und Ortho-Phenolbromide gleichartig verhalten, so hätte man erwarten können, dass, wie im angeführten Beispiel eine paraständige Seitenkette, so in anderen Fällen auch orthoständige Methylgruppen in gleicher Weise durch Brom verdrängt werden können. Nach unseren bisherigen Versuchen, die etwa

ein Dutzend verschiedener bromirter Phenole umfassen, ist dies jedoch nicht der Fall: nur paraständiges Methyl wird unter den angegebenen Bedingungen abgespalten, ortho- und meta-ständiges nicht.

Da die Reaction in vielen Fällen sehr glatt verläuft — die Ausbeuten betragen häufig 80 pCt. der Theorie und darüber —, so kann sie manchmal mit Vortheil zur Darstellung bestimmter Phenole benutzt werden. Wichtiger ist ihre Verwerthung für Constitutionsbestimmungen, da man vielfach complicirte Phenolderivate von unbekannter Constitution nach dieser Methode in einfacher zusammengesetzte Verbindungen überführen kann; ein Hülfsmittel, von dem bei den Untersuchungen über die Phenolbromide und damit zusammenhängende Verbindungen schon mehrfach Gebrauch gemacht worden ist.

Bemerkt sei noch, dass bei allen bisher untersuchten, in Parastellung methylirten Phenolen die Abspaltung ohne Schwierigkeit durchgeführt werden konnte. Ebenso wie die freien Phenole verhalten sich auch ihre Acetylverbindungen und Aether. Beispielsweise wird der Methyl- und Aethyl-Aether des Dibrompseudocumenols wie dieses Phenol selbst durch feuchtes Brom glatt in das freie Tribrom-*p*-xylenol verwandelt. Es wird also bei dieser Reaction nicht nur die paraständige Methylgruppe abgespalten, sondern es findet gleichzeitig eine Verseifung der sonst so beständigen Phenoläther statt.

Dass Alkylgruppen aus aromatischen Verbindungen durch Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren abgespalten werden, ist eine oft beobachtete Erscheinung, doch haben die bisher bekannten, hierher gehörigen Reactionen mit dem besprochenen Process nichts gemein, denn sie erfordern entweder hohe Temperatur, oder Anwesenheit eines energisch wirkenden Stoffes, wie Antimonpentachlorid oder Aluminiumchlorid. So können beispielsweise nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg[1]) gechlorte Toluole durch Destillation unter Zusatz von Antimonpentachlorid oder durch Einwirkung von Chlor in der Siedehitze in Pentachlor- und Hexachlor-Benzol verwandelt werden. Ebenso entsteht nach Gessner[2]) Hexabrombenzol, wenn Toluol mit jodhaltigem Brom auf 350 — 400° erhitzt wird. Bekannt ist ferner die »absplitternde« Wirkung, die Aluminiumchlorid bei der Friedel-Crafts'schen Reaction, namentlich bei höherer Temperatur im Salzsäurestrom, ausübt.

Aehnliche Beobachtungen, speciell bei Phenolen, sind in neuester Zeit von Bodroux[3]) gemacht worden. Nach seinen Angaben erfolgt die Einwirkung von Brom auf einwerthige Phenole in Gegenwart von Aluminiumbromid in der Weise, dass sämmtliche Kernwasserstoffatome der betreffenden Phenole durch Brom ersetzt werden;

[1]) Ann. d. Chem. 150, 286; 152, 247. [2]) Diese Berichte 9, 1508.
[3]) Compt. rend. 126, 1282; 127, 186; Bull. soc. chim. [3] 19, 756.

ausserdem werden Seitenketten abgespalten, wenn sie mit dem Kern durch eine Methenylgruppe oder ein quaternäres Kohlenstoffatom verbunden sind, jedoch nicht, wenn am Kern eine Gruppe $CH_2 . R$ (R = Alkyl oder H) haftet. Die Stellung der Seitenkette zum Hydroxyl ist dabei gleichgültig, denn es wird z. B. *p*-tert.-Butylphenol in Pentabromphenol, Thymol, mit orthoständiger Isopropylgruppe, in Tetrabrom-*m*-kresol verwandelt, während *p*-Kresol in normaler Weise ein Tetrabromsubstitutionsproduct liefert.

Im Gegensatz zu der von uns beobachteten Spaltung ist daher bei der Bodroux'schen Reaction nicht die Stellung, sondern die Structur der Seitenkette für den Eintritt oder Nichteintritt der Abspaltung maassgebend.

Die Entdeckung des leichten Abbaues paraständig methylirter Phenole durch feuchtes Brom erklärt manche frühere Beobachtung. So wurde vor einiger Zeit mitgetheilt, dass das angebliche alkalilösliche Isomere des gewöhnlichen Pseudocumenoltribromids schliesslich als Tribrom-*p*-xylenol erkannt worden sei. Die Entstehung dieses Nebenproductes wurde damals auf die Verunreinigung des als Ausgangsmaterial verwendeten Pseudocumidins mit *p*-Xylidin zurückgeführt. Nach den jetzigen Erfahrungen ist jedoch nicht daran zu zweifeln, dass das Xylenolderivat erst bei der Darstellung des Pseudocumenoltribromids durch Spaltung aus diesem gebildet worden ist.

Bei der Bereitung grösserer Quantitäten des *m*-Xylenolpentabromids fiel es auf, dass mitunter trotz anscheinend gleicher Arbeitsweise die Reinigung einzelner Portionen ungewöhnlich viel Mühe bereitete, oder wohl auch gänzlich misslang. Auch in diesem Falle ist der Grund darin zu suchen, dass die betreffenden Rohproducte zu lange mit dem noch vorhandenen Ueberschuss von Brom an der Luft oder auf dem Wasserbade stehen blieben, sodass erhebliche Mengen des fünffach bromirten *o*-Kresols von der Formel II entstanden, welche die Reinigung des Pentabromids (I) erschwerten:



Bei der Darstellung bromirter Phenole ist daher immer auf diese Neigung zur Spaltung gebührend Rücksicht zu nehmen.

In welcher Form das paraständige Methyl bei dieser Reaction abgespalten wird, ist noch nicht festgestellt worden. Da für das Gelingen der Abspaltung Wasser nöthig ist, die als Zwischenproducte regelmässig auftretenden Para-Phenolbromide durch Wasser aber sehr leicht in Para-Phenolalkohole umgewandelt werden, so könnte man

an die intermediäre Entstehung dieser Verbindungen denken, die dann durch Bromwasser zu den entsprechenden Säuren oxydirt werden könnten. Dass aber aromatische Oxycarbonsäuren unter dem Einfluss von Bromwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure abspalten können, ist bekannt.

Indessen dürfte diese Erklärung des Vorgangs kaum zutreffen, da die Bildung von Phenolalkoholen in Gegenwart von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff sehr unwahrscheinlich ist. Auch wäre dann nicht zu verstehen, warum unter den Reactionsbedingungen nur paraständige, nicht auch orthoständige Methylgruppen abgespalten werden, da Bromwasser nicht nur *p*-Oxybenzoësäure, sondern auch Salicylsäure in Tribromphenol überführt und das Gleiche für das Saligenin gilt. Endlich ist es auch bisher nicht gelungen, das Auftreten von Kohlensäure bei dem Abspaltungsprocess nachzuweisen.

Andererseits könnte man die Bildung von Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff erwarten, aber auch diese Substanzen konnten in den Reactionsgemischen bis jetzt nicht aufgefunden werden.

Die praktische Ausführung der beschriebenen Spaltungsreaction ist etwas verschieden, je nach der Natur des Ausgangsmaterials.

Handelt es sich um ein Phenol, das nicht, oder nur im Kern bromirt ist, dessen paraständiges Methyl also noch intact ist, so genügt es, die Substanz mit überschüssigem Brom in einem lose bedeckten Gefäss so lange stehen zu lassen, bis Proben, die man von Zeit zu Zeit herausnimmt, erkennen lassen, dass das Reactionsproduct das Maximum von Alkalilöslichkeit erreicht hat. Da paraständiges Methyl sehr leicht bromirt wird, so beginnt die Bromirung bald und der freiwerdende Bromwasserstoff zieht die nöthige Feuchtigkeit an.

Ist dagegen ausser den Kernwasserstoffatomen auch schon Wasserstoff der paraständigen Methylgruppe durch Brom substituirt, so ist es nöthig, von Anfang an ein paar Tropfen Wasser zuzufügen, um die Abspaltung einzuleiten.

Enthält das Phenol mehrere bromsubstituirte Seitenketten, so pflegt die Reaction etwas schwieriger einzutreten und weniger glatt zu verlaufen. Man muss dann das Gemisch von Phenol, Brom und wenig Wasser meist 1 — 3 Stunden auf dem Wasserbade digeriren.

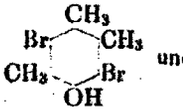
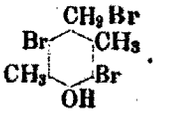
In allen Fällen lässt man zum Schluss das überschüssige Brom freiwillig verdunsten und trocknet den Rückstand auf Thon.

Ob auch paraständiges Aethyl, Propyl und andere Gruppen durch feuchtes Brom mit der gleichen Leichtigkeit verdrängt werden, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Experimenteller Theil.

I. Tribrom-*p*-xylenol (I)

aus a) Dibrompseudocumenol (II); b) Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid (III).

I.  aus II.  und III.  .

a) In einer kleinen Schale übergiesst man Dibrompseudocumenol (1 Gewichtstheil) mit Brom (6 Gewichtstheile) und lässt die Lösung mit einem Uhrglase lose bedeckt vier Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Alsdann wird das Brom in einem gut ziehenden Abzuge ohne Anwendung von Wärme verjagt und das Reactionsproduct zur Entfernung der letzten Reste von Brom und Bromwasserstoff auf Thon gestrichen. Zur Reinigung nimmt man die Masse in verdünntem Alkali auf, worin sich fast Alles mit der charakteristischen gelbgrünen Farbe des unreinen Tribrom-*p*-xylenols löst, filtrirt und fällt mit verdünnter Salzsäure das gebildete Tribrom-*p*-xylenol aus.

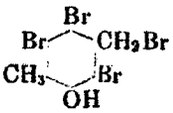
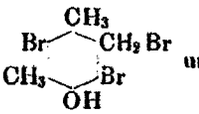
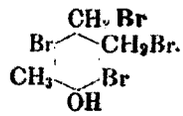
Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man weisse, glänzende, verfilzte Nadeln, die den richtigen Schmp. 178—179° besitzen.

Zur weiteren Identificirung wurde das Product durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die bekannte Acetylverbindung vom Schmp. 125—126° übergeführt.

b) Um das Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid glatt in Tribrom-*p*-xylenol zu verwandeln, ist es nöthig, das Brom mit einigen Tropfen Wasser zu befeuchten. Im Uebrigen verfährt man, wie oben beschrieben. Nach vier- bis fünf-stündiger Dauer der Reaction ist etwas mehr als die Hälfte des Tribromids in das Xylenolderivat umgewandelt. Der Rest ist ein schwer zu entwirrendes Gemisch von alkaliunlöslichen Körpern.

II. Tribrom-*m*-oxy-*p*-xylylbromid (I)

aus a) Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid (II) und b) Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-bromid (III).

I.  aus II.  und III.  .

Durch ein- bis anderthalb-stündige Einwirkung von Brom auf das Tribromid des Pseudocumenols vom Schmp. 128° bei Zimmertemperatur geht dieses zunächst quantitativ in das bei 152° schmelzende Tetrabromid von der obenstehenden Formel III über[1]). Nach drei

[1]) Diese Berichte 32, 3462.

Stunden erhält man ein Gemisch dieser Verbindung mit dem Tetrabromderivat des *p*-Xylenols (I), und nach fünf Stunden ist der Höhepunkt der Umwandlung des Pseudocumenolderivates in den Abkömmling des *p*-Xylenols erreicht. Lässt man das Brom 7—10 Stunden einwirken, so entstehen harzige Producte.

Zusatz von einigen Tropfen Wasser beschleunigt die Reaction, sodass sie bereits nach vier Stunden unterbrochen werden kann, auch ist dann die Ausbeute besser. Geht man vom fertigen Pseudocumenoltetrabromid aus, so darf der Wasserzusatz nicht unterlassen werden.

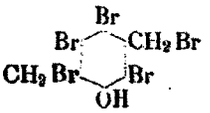
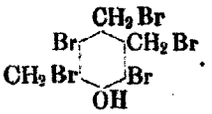
Um das Tribrom-*m*-oxy-*p*-xylylbromid, das noch nicht beschrieben worden ist, rein zu erhalten, trocknet man das Reactionsproduct vollständig auf Thon und krystallisirt es mehrmals aus Ligroïn um. Der Körper scheidet sich daraus in sehr feinen, glänzenden Nadeln aus, die centrisch verwachsen sind und bei 118—119° schmelzen. Mit Ausnahme von Ligroïn, ist die Verbindung in den gebräuchlichen Mitteln schon in der Kälte leicht löslich.

0.1577 g Sbst.: 0.2714 g AgBr.

$C_8H_6OBr_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 73.21.

Durch kurzes Aufkochen mit Eisessig und Zinkstaub wird die Verbindung zu Tribrom-*p*-xylenol vom Schmp. 178—179° reducirt.

III. Tribrom-*p*-xylylenbromid (I) aus dem 1'.3'.4'.2.5-Pentabrompseudocumenol (II).

I.  aus II. 

Das Pentabromid des Pseudocumenols ist gegen Brom ziemlich widerstandsfähig. Um die Abspaltung der paraständigen CH_2Br-Gruppe durchzuführen, verfährt man am besten so, dass man die Substanz in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit eingeschliffenem Steigrohr mit wässriger Bromwasserstoffsäure befeuchtet, dann mit Brom übergiesst und drei Stunden lang auf dem Wasserbad digerirt. Zum Schluss lässt man das Brom freiwillig verdunsten, trocknet den Rückstand auf Thon und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Man erhält etwa die Hälfte der angewandten Substanz an reinem Abspaltungsproduct.

Das so entstandene Tribrom-*p*-xylylenbromid krystallisirt aus Eisessig in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nädelchen, die ein Molekül Krystalleisessig enthalten. Bei längerem Liegen an der Luft entweicht der Eisessig und die Krystalle werden matt. In Ligroïn ist die Verbindung beinahe unlöslich; von kaltem Alkohol wird sie schwer, von Benzol sehr leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt der essigsäurefreien Substanz liegt bei 184°.

0.4410 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0470 g.
$C_5H_5OBr_3 + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 10.40. Gef. $C_2H_4O_2$ 10.66.

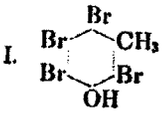
0.2010 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3632 g AgBr.
$C_8H_5OBr_5$. Ber. Br 77.37. Gef. Br 76.88.

Die Verbindung gehört zur Klasse der alkaliunlöslichen Orthophenolbromide und wird demgemäss schon in der Kälte durch Alkohole unter Abspaltung von Bromwasserstoff in alkalilösliche Derivate verwandelt.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Tribrom-*p*-xylylenbromid durch einstündiges Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung übergeführt. Diese krystallisirt aus Eisessig in asbestähnlichen Fasern, aus einem Gemisch von Ligroïn und etwas Benzol in zusammengeballten Nadeln, die bei 162° schmelzen.

0.1035 g Sbst.: 0.1824 g AgBr.
$C_{10}H_7O_2Br_5$. Ber. Br 71.56. Gef. Br 71.52.

IV. Tetrabrom-*m*-kresol (I) aus Tribrom-*o*-xylenol (II).

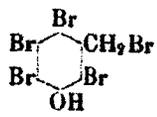
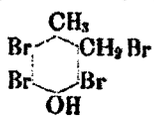
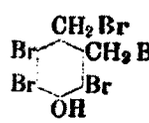
I.  aus II.  .

1 g Tribrom-*o*-xylenol übergiesst man in einer kleinen Schale mit Brom, fügt 0.5 ccm Wasser hinzu und lässt das Gemisch, mit einem Uhrglase bedeckt, drei Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Man lässt dann das Brom freiwillig verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um.

Der Schmp. 193—194° und die sonstigen Eigenschaften kennzeichnen das Product als Tetrabrom-*m*-kresol.

Die Ausbeute ist sehr gut.

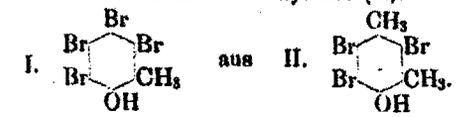
V. Tetrabrom-*m*-oxybenzylbromid (I) aus a) Tribrom-*m*-oxy-*o*-xylylbromid (II) und b) Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromid (III).

I.  und II.  und III.  .

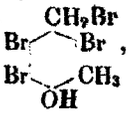
Das in der Ueberschrift genannte, fünffach gebromte *m*-Kresol (I) entsteht aus dem Tetra- und Penta-Bromid des *o*-Xylenols, wenn man diese Verbindungen mit überschüssigem Brom und wenig Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade schwach erwärmt und die Gemische über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach dem Ver-

dunsten des Broms hinterbleibt in beiden Fällen eine krystallinische Masse, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 136—137° schmilzt und auch in ihren übrigen Eigenschaften mit dem kürzlich beschriebenen Tetrabrom-*m*-oxybenzylbromid übereinstimmt[1]).

VI. Tetrabrom-*o*-kresol (I)
aus Tribrom-*as.*-*m*-xylenol (II).



Lässt man überschüssiges Brom im offenen Gefäss bei Zimmertemperatur auf Tribrom-*m*-xylenol einwirken, so entsteht zunächst ein alkaliunlösliches Product, das nicht isolirt wurde, aber vermuthlich das bekannte Tetrabromid[2]),



vom Schmp. 135—136° darstellt.

Bei längerer Dauer der Reaction verwandelt sich dieses Zwischenproduct allmählich in eine alkalilösliche Substanz, und wenn man den Versuch zur richtigen Zeit unterbricht, erhält man in vorzüglicher Ausbeute das Tetrabrom-*o*-kresol.

Zum Vergleich wurde diese Verbindung durch vierstündiges Erhitzen von *o*-Kresol mit Brom im Rohr auf 100° dargestellt.

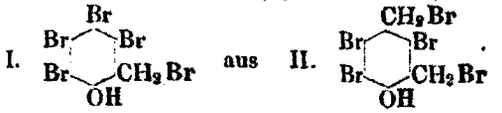
Beide Präparate krystallisirten aus Eisessig in sehr langen Nadeln vom Schmp. 206—207° und waren in kaltem Eisessig schwer löslich, mässig in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0.1805 g Sbst.: 0.3202 AgBr.

$C_7H_4OBr_4$. Ber. Br 75.46. Gef. Br 75.48.

Der Körper ist kürzlich auch von Bodroux[3]) beschrieben worden, der den Schmelzpunkt bei 207—208° fand.

VII. Tetrabrom-*o*-oxybenzylbromid (I)
aus Tribromoxy-*m*-xylylenbromid (II).



Auch das Pentabromid des *o*-Kresols ist gegen feuchtes Brom ziemlich widerstandsfähig, und man hat daher behufs Abspaltung der para-

[1]) Diese Berichte 32, 3481. [2]) Diese Berichte 29, 1130, 2349.
[3]) Compt. rend. 126, 1283; Bull. soc. chim [3] 19, 757.

ständigen CH_2Br-Gruppe dasselbe Verfahren einzuhalten wie bei dem Pentabromid des Pseudocumenols, d. h. mehrstündige Digestion der mit wässriger Bromwasserstoffsäure befeuchteten Substanz mit Brom auf dem Wasserbade. Nach freiwilligem Verdunsten des überschüssigen Broms blieb eine krystallinische Masse zurück, die nach dem Trocknen auf Thon zweimal aus Eisessig und dann aus einer Mischung von Ligroïn und Benzol (1:4) umkrystallisirt wurde. Aus Eisessig erhält man die Verbindung in kurzen Nädelchen, aus der Ligroïn-Benzol-Mischung in diamantglänzenden, spröden, dünnen Nadeln. Der Körper schmilzt constant bei 158—159° und ist in Benzol leicht löslich, mässig in Eisessig, schwer in Ligroïn. Von wässrigem Alkali wird er nicht aufgenommen, dagegen durch Alkohol bereits in der Kälte in alkalilösliche Verbindungen verwandelt.

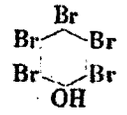
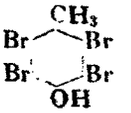
0.1760 g Sbst.: 0.3274 g AgBr.

$C_7H_3OBr_5$. Ber. Br 79.52. Gef. Br 79.14.

Zum Vergleich wurde der Körper aus *o*-Kresol durch achtstündiges Erhitzen mit der dreifachen Gewichtsmenge Brom im Rohr auf 100° dargestellt. Das so gewonnene Product erwies sich als identisch mit dem durch Abspaltung erhaltenen Präparat. Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wurden beide in das oben beschriebene Tetrabrom-*o*-kresol übergeführt.

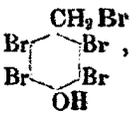
Das Tetrabrom-*o*-oxybenzylbromid hat bereits Zincke dargestellt und näher untersucht, doch ist die Arbeit noch nicht in einer Zeitschrift veröffentlicht worden.

VIII. Pentabromphenol (I) aus Tetrabrom-*p*-kresol (II).

I.  aus II. 

Die Umwandlung des Tetrabrom-*p*-kresols in das Pentabromphenol durch Brom vollzieht sich leicht und glatt bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann in diesem Falle das Brom ohne Schaden einen ganzen Tag lang einwirken lassen, da das Reactionsproduct keine Seitenkette enthält und daher nicht weiter verändert werden kann.

Auch bei diesem Process geht der Abspaltung des paraständigen Methyls die Bildung eines alkaliunlöslichen Zwischenproductes voraus, in welchem nach Analogien das Tetrabrom-*p*-oxybenzylbromid,



zu vermuthen ist.

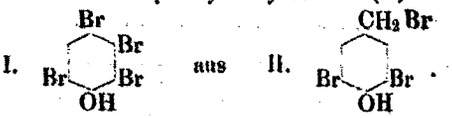
Das Pentabromphenol schmolz in Uebereinstimmung mit einer Angabe von Körner[1]) bei 225°; sein Acetylderivat bei 196—197°. Beide Verbindungen stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen mit Vergleichspräparaten überein, die auf dem gewöhnlichen Wege aus Phenol dargestellt worden waren.

Das Acetat entsteht aus dem Pentabromphenol durch halbstündiges Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Eisessig in derben, stark glänzenden Nadeln. In Alkohol und Ligroïn löst sich der Körper sehr wenig, dagegen leicht in Benzol.

0.1787 g Sbst.: 0.3186 g AgBr.

$C_8H_3O_2Br_5$. Ber. Br 75.84. Gef. Br 75.86.

IX. Tetrabromphenol (I) aus Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II).



Zum Schluss sei noch das Verhalten des kürzlich von Auwers und Daecke[2]) beschriebenen alkaliunlöslichen Dibrom-*p*-oxybenzylbromids gegen feuchtes Brom erwähnt. Die Reaction verlief bei diesem Körper weniger glatt, als in den bisher besprochenen Fällen. Allerdings wurde bei mehrstündigem Stehen des Bromids mit Brom ein Product erhalten, das ganz oder fast ganz in Alkalien löslich war, ein Zeichen, dass die gewünschte Abspaltung der CH_2Br-Gruppe eingetreten war, indessen liess sich aus dem Reactionsproduct das erwartete sym. Tribromphenol, das normalerweise hätte entstehen sollen, nicht isoliren, vielmehr lag offenbar ein schwer zu trennendes Gemisch verschiedener Phenole vor. Durch häufiges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gelang es schliesslich einen Körper zu gewinnen, der unscharf bei 114° schmolz und der Analyse zu Folge nicht ganz reines Tetrabromphenol war.

0.0664 g Sbst.: 0.1207 g AgBr.

$C_6H_2OBr_4$ Ber. Br 78.05. Gef. Br 77.32.

Reines Tetrabromphenol schmilzt nach Körner[3]) bei 120°.

Das rohe Reactionsproduct bestand somit wahrscheinlich aus einem Gemisch von Tribrom- und Tetrabrom-Phenol.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Ann. d. Chem. 187, 210.

[2]) Diese Berichte 32, 3376.

[3]) Ann. d. Chem. 187, 209.

531. K. Auwers: Ueber die Einwirkung von Chloroform und Alkali auf as. *o*-Xylenol.

(Eingegangen am 19. December.)

Wie ich früher[1]) mitgetheilt habe, verläuft die Reimer'sche Reaction beim Pseudocumenol abnorm, denn als Hauptproduct entsteht ein Körper, der sich nach seiner Zusammensetzung von dem daneben in geringer Menge gebildeten normalen Product der Reaction, einem Trimethylsalicylaldehyd, durch Austausch eines Sauerstoffatoms gegen zwei Chloratome ableitet, jedoch unlöslich in Alkalien ist. Die Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, stand bisher ohne Analogien da.

Bei Gelegenheit anderer Versuche habe ich kürzlich gemeinsam mit Hrn. Frhr. v. Erggelet beobachtet, dass das as. *o*-Xylenol ein ähnliches Verhalten zeigt. Auch aus diesem Phenol entstehen, neben vielem Harz, zwei krystallisirte Producte: ein Dimethylsalicylaldehyd, $C_9H_{10}O_2$, und eine alkaliunlösliche Substanz von der Formel $C_9H_{10}OCl_2$. Die Ausbeuten an beiden Körpern waren leider bisher unbefriedigend.

Von den verschiedenen Versuchen, die zu ihrer Darstellung ausgeführt wurden, theile ich den folgenden als Beispiel mit:

Eine Auflösung von 20 g as. *o*-Xylenol und 40 g Natron in 1 L Wasser wurde am Rückflusskühler gelinde auf dem Wasserbade erwärmt und im Laufe von etwa 2 Stunden mit 40 g Chloroform in kleinen Portionen versetzt. Das Gemisch wurde alsdann noch 4½ Stunden digerirt, dann angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, bis keine Oeltropfen mehr übergingen. Das Destillat zog man mehrfach mit Aether aus und schüttelte dann die vereinigten Auszüge eine Stunde kräftig auf einer Schüttelmaschine mit Natriumbisulfit-Lösung. Hierbei schied sich die Bisulfitverbindung des Aldehyds in farblosen Blättchen aus, die abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserdampfstrom zerlegt wurden. Der Aldehyd ging als gelbes Oel über, das nach kurzer Zeit erstarrte. Zur Reinigung wurde der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Der *m*,*p*-Dimethylsalicylaldehyd,  , krystallisirt in langen Nadeln und dünnen Blättchen, die beide bei 40—42° schmelzen. Von allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln

[1]) Diese Berichte 17, 2976; 18, 2655; 29, 1109.

wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen. In Alkalien löst er sich mit intensiv gelber Farbe.

0.1442 g Sbst.: 0.3815 g CO_2, 0.0816 g H_2O.

0.1195 g Sbst.: 0.3142 g CO_2, 0.0714 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 72.14, 71.71, » 6.29, 6.64.

Die von der Bisulfitverbindung abfiltrirte ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers ein rothes Oel, das gleichfalls bald erstarrte. Als die Masse mit verdünnter Natronlauge verrieben wurde, ging ein Theil in Lösung, der Rückstand wurde mehrfach mit Alkali und Wasser gewaschen, getrocknet und einige Male aus Ligroïn umkrystallisirt.

Die so gewonnene chlorhaltige Verbindung, $C_9H_{10}OCl_2$, scheidet sich aus Ligroïn in derben Krystallen aus, die nur in diesem Mittel schwerer, in den übrigen aber leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 102—103°.

0.1385 g Sbst.: 0.2695 g CO_2, 0.0719 g H_2O.

0.1255 g Sbst.: 0.1743 g AgCl.

$C_9H_{10}OCl_2$. Ber. C 52.67, H 4.88, Cl 34.63.

Gef. » 53.07, » 5.77, » 34.36.

Nachdem nunmehr der zweite derartige Körper aufgefunden worden ist, soll geprüft werden, bei welchen Phenolen allgemein die Reimer'sche Reaction in diesem Sinne verläuft, und das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

532. Wilhelm Koenigs: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf solche Chinolinderivate, welche eine Methyl- oder Methylen-Gruppe in α- oder γ-Stellung enthalten.

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

(Eingegangen am 18. December.)

Jacobsen und Reimer [1]) haben bekanntlich zuerst die grosse Reactionsfähigkeit der α-Methylderivate des Pyridins und Chinolins gegen Benzaldehyd und Phtalsäureanhydrid beobachtet. Ebenso leicht wie das α-Methylchinolin oder Chinaldin condensirt sich auch das isomere γ-Derivat oder Lepidin mit Benzaldehyd [2]) oder Chloral [3]). Nach Ladenburg vereinigen sich auch andere fette Aldehyde als

[1]) Diese Berichte 16, 1082 und 2602.

[2]) Doebner und von Miller, diese Berichte 18, 1646.

[3]) v. Miller und Spady, diese Berichte 18, 3404 und 19, 134.

das Chloral mit α-Picolin und Chinaldin, und je nach den Versuchsbedingungen entstehen entweder aldolartige Condensationsproducte, sogenannte »Alkine«, z. B. $C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CH_3$, oder es bilden sich unter Wasseraustritt sauerstofffreie ungesättigte Basen, wie das α-Allylpyridin, $C_5H_4N.CH:CH.CH_3$. Das β-Picolin [1]) dagegen bleibt beim Erhitzen mit Paraldehyd, Chloral oder Benzaldehyd und Chlorzink unverändert.

Bei der Condensation der Aldehyde mit α- und γ-Homologen des Pyridins und Chinolins tritt gewöhnlich je ein Molekül des Aldehyds mit je einem Molekül der Base in Reaction. Indessen gelang es Ladenburg [2]) auch, ein Condensationsproduct von einem Molekül eines Aldehyds mit zwei Molekülen α-Picolin darzustellen. Durch Erhitzen der letzteren Base mit Methylal und Chlorzink auf 280—290° erhielt er das Dipicolylmethan, $CH_2(CH_2.C_5H_4N)_2$. Analog constituirte Basen bilden sich nun meinen Beobachtungen zu Folge sehr leicht, wenn man zwei Mol.-Gew. Chinaldin oder Lepidin mit einem Mol.-Gew. Benzaldehyd und etwas Chlorzink auf 150—160° erhitzt. Ich bezeichne dieselben als Benzylidendichinaldin und Benzylidendilepidin. Da reines Chinolin mit Benzaldehyd und Chlorzink nicht [3]) reagirt, so ist es wahrscheinlich, dass der Benzaldehydrest nicht etwa in den Chinolinrest des Chinaldins oder Lepidins, sondern in die reactionsfähige Methylgruppe eingreift. Die Constitution dieser neuen Condensationsproducte würde daher auszudrücken sein durch die Formel: $C_6H_5.CH(CH_2.C_9H_6N)_2$.

Andererseits kann sich aber auch, wie ich vor Kurzem [4]) gezeigt habe, mehr als ein Molekül Formaldehyd mit einem Molekül Chinaldin oder Lepidin vereinigen, und zwar lassen sich nach und nach in der reactionsfähigen Methylgruppe des Lepidins zwei Wasserstoffe, in der des Chinaldins sogar alle drei Wasserstoffatome durch Methylol ($CH_2.OH$) vertreten. Denselben Unterschied in der Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome habe ich jetzt auch beobachtet bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das Benzyl-Lepidin und Benzyl-Chinaldin, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Im ersteren Falle konnte ich nicht mehr als ein Wasserstoffatom der mit dem Chinolinrest direct gebundenen Methylengruppe durch Methylol ersetzen, im letzteren Falle aber liessen sich successive beide Wasserstoffatome vertreten. Das Hinderniss, welches der Vertretbarkeit des letzten

---

[1]) Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. 45, 32; Schwarz, diese Berichte 24, 1676; Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 10.

[2]) Diese Berichte 21, 3099.

[3]) Jacobsen und Reimer, diese Berichte 16, 1086; Einhorn, diese Berichte 19, 1243.

[4]) Koenigs, diese Berichte 31, 2364 und 32, 223.

Wasserstoffatoms im Methyl des Lepidins oder in der angreifbaren Methylengruppe des Benzyl-Lepidins im Wege stand, konnte möglicher Weise ein räumliches sein und darin liegen, dass das eine der beiden benachbarten (β-)Kohlenstoffatome des Pyridinringes besetzt ist, da dasselbe ja einem Benzolrest angehört. Bei einem Lepidinderivat, in welchem auch noch die zweite der Methylgruppe benachbarte Stellung (β-) durch einen Kohlenwasserstoffrest besetzt ist, oder in welchem dieses β-Kohlenwasserstoffatom ebenfalls noch an der Bildung eines Benzolringes betheiligt ist, wie dies beim *ms*-Methylacridin der Fall ist, durfte man dann vielleicht erwarten, dass in demselben nicht mehr als ein einziges Wasserstoffatom der Methylgruppe durch Methylol vertretbar sein würde. Indessen fand ich diese Vermuthung nicht bestätigt. Das *ms*-Methylacridin vermag sich noch mit zwei Molekülen Formaldehyd zu vereinigen und das *ms*-Aethylacridin, in welchem ja bereits das eine Wasserstoffatom der reactionsfähigen Methylgruppe durch Methyl vertreten ist, addirt mit Leichtigkeit noch ein Molekül Formaldehyd. Auch Chloral wirkt leicht auf *ms*-Aethylacridin ein. Bemerkt sei noch, dass Acridin von Formaldehydlösung bei 100° nicht angegriffen wird.

Beim Chinaldin scheint die Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome um eins vermindert zu werden, wenn das benachbarte β-Kohlenstoffatom durch einen Alkylrest besetzt ist. Denn nach vorläufigen Versuchen, die ich mit Hrn. Dr. E. Bischkopff angestellt habe, condensirt sich β-Methyl-α-Aethylchinolin nur mit einem Molekül Formaldehyd, verhält sich also durchaus analog dem Benzyl-Lepidin. Zum Vergleich soll noch das Verhalten des α-Aethylchinolins geprüft werden, welches sich mit zwei Molekülen Formaldehyd vereinigen sollte.

Da die China-Alkaloïde Lepidinderivate sind, so habe ich das Cinchonin und Conchinin daraufhin untersucht, ob und wieviel Wasserstoffatome sich durch Methylol ersetzen lassen. Ich fand, dass diese beiden Alkaloïde von concentrirter Formaldehydlösung bei 130—140° nicht angegriffen werden. Wenn man aber das Hydroxyl in diesen Pflanzenbasen durch Wasserstoff ersetzt, und wenn man die so entstehenden, früher von mir beschriebenen Desoxybasen mit Formaldehydlösung auf 100° erhitzt, so erhält man Condensationsproducte mit einem Molekül Formaldehyd. Dieses Resultat würde dafür sprechen, dass in den Chinaalkaloïden selbst die Gruppirung $C_9H_6N.CH(OH).C.$, in den Desoxybasen der Complex $C_9H_6N.CH_2.C.$ vorkommt.

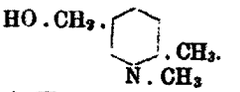
Ich habe ferner auch noch ein anderes Alkaloïd, das Papaverin, welches ja eine reactionsfähige α-Methylengruppe am Isochinolinrest enthält, auf sein Verhalten gegen Formaldehyd geprüft und habe gefunden, dass in der That Condensation stattfindet, dass dabei gleichzeitig aber noch Wasserabspaltung erfolgt.

Als diagnostisches Mittel zur Erkennung α- oder γ-ständiger Methyl- oder Methylen-Gruppen lässt sich der Formaldehyd bei den zu den Pyridinderivaten gehörenden Alkaloïden wohl nur mit grosser Vorsicht verwerthen, da derselbe bei seiner bekannten Reactionsfähigkeit noch auf viele andere Atomgruppen einwirken kann. Wie vorsichtig man in dieser Beziehung sein muss, zeigt das Beispiel der Condensation von Formaldehyd mit dem *N*-Methyl-tetrahydro-α-picolin. Lipp glaubte hierbei die Anlagerung des Aldehyds an die Methylgruppe des α-Picolins annehmen zu dürfen, während Ladenburg [1]) aus der Ueberführung in β-Aethylpyridin schliesst, dass der Formaldehyd an das β-Kohlenstoffatom des vierfach hydrirten Pyridinkerns getreten sei.

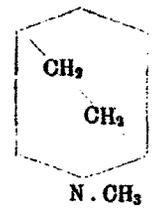
Benzylidendichinaldin und Benzylidendilepidin, $C_6H_5 . CH(CH_2 . C_9H_6N)_2$.

Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von α- oder γ-Methylchinolin und Benzaldehyd mit etwas Chlorzink entstehen bekanntlich Benzylidenchinaldin und Benzylidenlepidin, $C_6H_5 . CH : CH . C_9H_6N$, welche gelb gefärbte, schwer lösliche, salzsaure Salze bilden. Wenn man aber zwei Mol.-Gew. eines der beiden genannten Methylchinoline mit einem Mol.-Gew. Benzaldehyd und etwas Chlorzink auf 150—160° erhitzt, so entstehen neben geringen Mengen jener schon bekannten Benzylidenverbindungen neue Condensationsproducte von der Formel $C_{27}H_{22}N_2$ oder $C_6H_5 . CH(CH_2 . C_9H_6N)_2$, für welche ich die Namen Benzylidendichinaldin und Benzylidendilepidin vorschlage. Diese Basen unterscheiden sich von den früher bekannten Verbindungen dadurch, dass sie farblose Salze mit Mineralsäuren bilden.

[1]) Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 117. Uebrigens könnte der Formaldehyd auch in Para-Stellung zur α-Methylgruppe, also an das β'-Kohlenstoffatom treten:



Dann würde die durch Wasserabspaltung aus dem vollständig hydrirten Condensationsproduct entstehende Base $C_9H_{15}N$ eine Para-Brücke



enthalten, wie sie Merling früher im Hydrotropidin annahm (vergl. Lipp, Ann. d. Chem. 294, 149.

10 g Chinaldin wurden mit 3 g Benzaldehyd und 2 g Chlorzink im Oelbad etwa drei Stunden auf 150—160° erhitzt. Das Product wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge übersättigt und die ausgeschiedenen Basen in Aether aufgenommen. Nach Verjagen des Aethers wurde mit Wasserdampf destillirt, bis kein Chinaldin mehr überging, der Rückstand in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und von etwas braunem Harz heiss abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirte ein noch gelb gefärbtes Salz aus, welches sich selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus sehr stark verdünnter Salzsäure nicht farblos erhalten liess. Dies gelingt aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, dem etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, in welchem das salzsaure Salz der ungesättigten Verbindung bedeutend leichter löslich ist, als das des Benzylidendichinaldins. Man erhält, letzteres so in schönen, farblosen Täfelchen. Die Ausbeute betrug im Ganzen etwa 10 g. Das salzsaure Salz wurde zur Chlorbestimmung, die durch Glühen mit Kalk ausgeführt wurde, im Vacuum getrocknet.

0.1931 g Sbst.: 0.1254 g AgCl.

$C_{27}H_{24}N_2Cl_2$. Ber. Cl 15.88. Gef. Cl 16.06.

Das vacuumtrockne salzsaure Benzylidendichinaldin schmilzt unscharf gegen 156° unter Gasentwickelung, während das salzsaure Benzylidendichinaldin unter vorheriger Sinterung bei ca. 218° schmilzt.

Das salzsaure Benzylidendichinaldin ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in verdünnter Salzsäure und noch schwerer löslich in Alkohol. Die freie Base fällt aus der wässrigen Lösung der Salze als farbloses, zähes Harz aus und wollte bisher aus keinem Lösungsmittel krystallisiren. Sie wird von Alkohol, Aether, Essigester, Benzol leicht aufgenommen; in Wasser ist dieselbe sehr schwer löslich.

Das Nitrat und Sulfat sind in den betreffenden verdünnten Säuren schwer löslich; sie scheiden sich aus den heissen Lösungen beim Erkalten in farblosen Krystallen aus.

Das Platinsalz krystallisirt nach Zusatz von Platinchlorid zur heissen, verdünnt salzsauren Lösung in gelben Säulchen aus. Es ist sehr schwer löslich in verdünnter Salzsäure und schmilzt unter Zersetzung gegen 240°. Zur Analyse wurde dasselbe bei 130—140° getrocknet.

0.2060 g Sbst.: 0.3159 g CO_2, 0.0636 g H_2O.

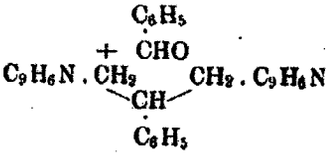
0.1521 g Sbst. (lufttrocken) verlor bei 130—140° 0.0095 g an Gewicht.

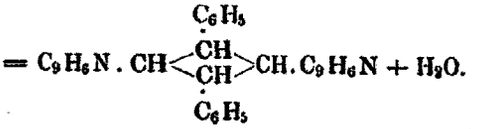
0.1426 g Sbst. (bei 130—140° getrocknet): 0.0352 g Pt.

$C_{27}H_{24}N_2PtCl_6$. Ber. C 41.35, H 3.06, Pt 24.85.
Gef. » 41.82, » 3.43, » 24.68.

$C_{27}H_{24}N_2PtCl_6 + 3H_2O$. Ber. H_2O 6.44. Gef. H_2O 6.37.

Durch Einfügung eines zweiten Moleküls Benzaldehyd in das Benzylidendichinaldin versuchte ich ein Tetramethylenderivat, $C_{34}H_{26}N_2$, zu gewinnen, welches ein Polymeres des Benzylidenchinaldins sein würde:





Ich setzte aus 1.2 g reinem, salzsaurem Benzylidendichinaldin die Base in Freiheit, trocknete die ätherische Lösung und erhitzte den Aether-Rückstand mit 0.2 g Chlorzink und 0.3 g Benzaldehyd 7—8 Stunden im Oelbad auf 160—170°. Ausser einer geringen Menge eines dunklen Harzes konnten hierbei 0.7—0.8 g reines, salzsaures Benzylidenchinaldin gewonnen werden. Der Benzaldehyd spaltet also einfach einen Chinaldinrest aus dem Dichinaldinderivat ab, und es bilden sich zwei Moleküle des einfachen Benzylidenchinaldins nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH(CH_2 . C_9H_6N)_2 + C_6H_5 . CHO = 2\ C_6H_5 . CH : CH . C_9H_6N + H_2O.$$

Das Benzylidendilepidin wird ebenso dargestellt wie das entsprechende Chinaldinderivat. Da dasselbe in Aether sehr schwer löslich ist, so lässt es sich sowohl von überschüssigem Lepidin wie auch von etwas zugleich gebildetem Benzylidenlepidin leicht trennen. Durch Umkrystallisiren aus Sprit und Auskochen mit reinem Aether wird dasselbe gereinigt. Aus Sprit krystallisirt die Base in farblosen Prismen, welche sehr unscharf unter Gas- oder Dampf-Entwickelung zwischen 110—127° schmelzen. In heissem Benzol ist die Substanz leicht löslich; die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen Krystalle schmolzen aber ebenso unscharf. Die Base bildet mit überschüssiger, verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefel-Säure farblose, schöne krystallisirte, schwer lösliche Salze. Von diesen wurde das salzsaure Salz analysirt, welches aus heisser, verdünnter Salzsäure in concentrisch angeordneten Nadeln oder Prismen krystallisirt, welche zwei Moleküle Krystallwasser zu enthalten scheinen.

0.1771 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.1046 g AgCl.

$C_{27}H_{24}N_2Cl_2 + 2\,H_2O$. Ber. Cl 14.69. Gef. Cl 14.61.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen, verdünnten, salzsauren Lösung in sehr schwer löslichen, hellgelben,

krystallinischen Flocken aus, welche bei 265° noch nicht geschmolzen waren und Krystallwasser enthielten.

0.2387 g lufttrockenes Salz verlor bei 120—130° 0.0271 g an Gewicht
$C_{37}H_{24}N_2PtCl + 6H_2O$. Ber. H_2O 12.1. Gef. H_2O 11.4.
0.2116 g Sbst. (bei 120—130° getrocknet): 0.0526 g Pt.
0.1770 g Sbst. (bei 120—130° getrocknet): 0.0443 g Pt.
0.2015 g Sbst. (bei 120—130° getrocknet): 0.3047 g CO_2, 0.0622 g H_2O.
$C_{37}H_{24}N_2PtCl_6$. Ber. C 41.35, H 3.06, Pt 24.85.
Gef. » 41.24, » 3.42, » 24.85, 25.02.

Benzyl-Methylol-Lepidin $C_9H_6N.CH(CH_2.OH).CH_2.C_6H_5$.

5 g Benzyllepidin, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, werden mit 20 ccm vierzigprocentiger Formaldehydlösung 45 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt. Ein Theil des gebildeten Condensationsproductes hatte sich hierbei harzig ausgeschieden, ein anderer Theil fiel auf Zusatz von Wasser aus. Der überschüssige Formaldehyd wurde theils durch Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbad verjagt und der Rest durch Erwärmen mit Ammoniak in alkoholischer Lösung in Hexamethylentetramin übergeführt. Nach dem Verjagen des Alkohols und des Ammoniaks wurde der Rückstand mit wenig kaltem Wasser gewaschen und darauf aus heissem Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten schied sich das Benzyl-Methylol-Lepidin in schönen, farblosen, an beiden Enden zugespitzten Prismen aus, welche gegen 150° schmolzen. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Zur Analyse wurde die Base noch aus Essigester umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.2013 g Sbst.: 0.6072 g CO_2, 0.1215 g H_2O.
$C_{18}H_{17}NO$. Ber. C 82.12, H 6.46.
Gef. » 82.26, » 6.70.

Die Base ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, farblosen Prismen. In Benzol und Essigester ist sie schwerer löslich und noch schwerer in Ligroïn, aus welchem sie beim Erkalten in weissen Warzen krystallisirt. Das Hydrochloraurat schied sich aus verdünnt salzsaurer Lösung harzig aus. Das Platinsalz fiel ebenfalls zunächst harzig aus, verwandelte sich aber nach kurzem Erwärmen in eine hellgelbrothe, blättrige Krystallmasse. Dasselbe ist in verdünnter Salzsäure nur sehr schwer, in Alkohol kaum löslich; es schmilzt bei 234° unter Zersetzung. Das bei 100—110° getrocknete Salz erlitt auch beim Erhitzen auf 140° keinen Gewichtsverlust.

0.2603 g Salz (bei 140° getrocknet): 0.0532 g Pt.
$(C_{18}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.78. Gef. Pt 20.44.

Um zu prüfen, ob sich noch eine weitere Methylolgruppe einführen liess, wurde 1 g Benzyl-Methylol-Lepidin mit 4 ccm der concentrirten Formaldehydlösung während 9 Stunden im Einschmelzrohr

auf 140° erhitzt. Nahezu 0.8 g dieser Base konnten nachher in reinem krystallisirtem Zustand wiedergewonnen werden, daneben hatte sich 0.1 g Harz gebildet. Hiernach scheint sich also das Benzyl-Methylol-Lepidin nicht mehr mit Formaldehyd zu condensiren. Ebensowenig hatte Benzaldehyd eingewirkt, als 1 g der Base mit 0.5 g Benzaldehyd und 0.2 g Chlorzink 10 Stunden auf 180—200° erhitzt worden waren. Denn mehr als 0.7 g der angewandten Base liessen sich rein wiedergewinnen.

Benzyl-Monomethylol-Chinaldin, $(C_9H_6N . CH(CH_2 . OH) . CH_2 . C_6H_5$, und **Benzyl-Dimethylol-Chinaldin**, $C_9H_6N . C(CH_2 . OH)_2 . CH_2 . C_6H_5$.

Diese beiden Basen entstehen nebeneinander bei 38-stündigem Erhitzen von 5 g Benzylchinaldin mit 20 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr im Wasserbad. Der überschüssige Formaldehyd wird wiederum durch längeres Erwärmen in einer Schale auf dem Wasserbad grösstentheils verjagt und der Rest desselben durch Erwärmen mit Ammoniak in das in Wasser leicht lösliche Hexamethylentetramin übergeführt. Die durch Waschen mit wenig Wasser von dieser leicht löslichen Base befreiten harzigen Condensationsproducte werden in Sprit gelöst und mit überschüssiger, zehnprocentiger, alkoholischer Oxalsäure versetzt. Dabei fällt das in Alkohol schwer lösliche, saure Oxalat der Monomethylolbase in farblosen Nadeln aus. Dieses Salz wird wiederum aus Alkohol umkrystallisirt und dann mittels Sodalösung zersetzt. Das ausgeschiedene Benzyl-Monomethylol-Chinaldin wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und schmilzt dann bei 113—114°. Farblose Prismen oder Täfelchen.

Das alkoholische Filtrat vom oxalsauren Salz dieser Base enthält das saure Oxalat der Dimethylolbase, welches nach Zusatz von Wasser und Verjagen des Alkohols aus der eingeengten wässrigen Lösung krystallisirt. Die durch Soda in Freiheit gesetzte Base wurde zunächst aus Benzol und dann aus Sprit umkrystallisirt, dem etwas Ammoniak hinzugefügt war, mit Wasser gewaschen und schliesslich nochmals aus heissem Sprit umkrystallisirt, aus welchem sie sich beim Erkalten in farblosen Säulen vom Schmp. 141—142° abschied.

Das **Benzyl-Monomethylol-Chinaldin** ist in Ligroïn ziemlich leicht löslich, leichter noch in Aether. Zur Analyse wurde es bei 90—100° getrocknet.

0.2212 g Sbst.: 0.6664 g CO_2, 0.1322 g H_2O.

$C_{18}H_{17}NO$. Ber. C 82.12, H 6.46.
Gef. » 82.16, » 6.64.

Das Benzyl-Dimethylol-Chinaldin, bei 100—110° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2305 g Sbst.: 0.6597 g CO_2, 0.1395 g H_2O.

$C_{19}H_{19}NO_2$. Ber. C 77.81, H 6.48.

Gef. » 78.05, » 6.72.

Aus der Lösung des Benzyl-Dimethylol-Chinaldins scheidet sich auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure nach kurzer Zeit das salzsaure Salz aus, reichlicher nach Zusatz von Aether. Farbloses Krystallpulver; schmilzt unscharf unter vorherigem Sintern gegen 185° und zersetzt sich bei etwa 190° unter Gasentwickelung. Das bei 100° getrocknete, salzsaure Salz wurde analysirt.

0.2285 g Salz: 0.0986 g AgCl.

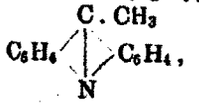
$C_{19}H_{19}NO_2$. HCl. Ber. Cl 10.77. Gef. Cl 10.67.

Ebenso leicht wie Formaldehyd condensirt sich auch Chloral mit Benzylchinaldin. Bei einem vorläufigen Versuch wurden äquimolekulare Mengen 18 Stunden im Wasserbad erhitzt und das feste Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus Sprit oder Benzol gereinigt. Es resultirte ein bei 173° schmelzendes, krystallisirtes, noch nicht genauer untersuchtes Product.

Versuche zur Synthese des Benzylchinaldins aus Benzylalkohol und Chinaldin verliefen resultatlos. Benzylidenchinaldin reagirt nicht mit Formaldehyd. Von 1 g der Base, welche 45 Stunden mit 40-procentiger Formaldehydlösung im Wasserbad erwärmt worden war, konnten 0.9 g unverändert wieder gewonnen werden.

Monomethylol- und Dimethylol-*ms*-Methylacridin, $C_{13}H_8N.CH_2.CH_2.OH$ und $C_{13}H_8N.CH(CH_2.OH)_2$.

Die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe im *ms*-Methylacridin,



ist schon von Bernthsen und Muhlert[1]) constatirt worden, welche dasselbe mit Chloral zu Methylacridinchloral, $C_{13}H_8N.CH_2.CH(OH).CCl_3$, condensirten. Ebenso leicht wirkt Formaldehyd ein, indem gleichzeitig ein und zwei Moleküle Formaldehyd eintreten.

Das *ms*-Methylacridin wurde nach der Vorschrift von Bernthsen[2]) dargestellt. Zur Reinigung führten wir dasselbe zunächst in das in Wasser und namentlich in Alkohol schwer lösliche Tartrat über. Diphenylamin giebt mit alkoholischer Weinsäure keinen Niederschlag. Man löst 10 g *ms*-Methylacridin in 50 ccm Sprit und giebt dazu eine Lösung von 10 g Weinsäure in 100 ccm Sprit. Sofort

[1]) Bernthsen und Muhlert, diese Berichte 20, 1541.

[2]) Bernthsen, Ann. d. Chem. 224, 35.

scheidet sich das Tartrat als ein aus feinen schwefelgelben Nädelchen bestehender voluminöser Krystallbrei aus. Dieses Salz wird scharf abgesaugt und mit Sprit gewaschen. Die aus demselben durch Sodalösung abgeschiedene Base schmolz nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 117—118°. Bernthsen giebt 114° als Schmelzpunkt des *ms*-Methylacridins an. Auch das salzsaure und salpetersaure Salz sind schön krystallinisch und in Alkohol schwer löslich, ersteres krystallisirt auch sehr gut aus Wasser. Mit Wasserdampf geht die Base nur langsam über.

5 g *ms*-Methylacridin wurden mit 10 ccm Formaldehydlösung, 8 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser 15 Stunden lang im Wasserbad unter Rückfluss erhitzt, dann wurde einige Zeit mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, der Alkohol verjagt und der harzige Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen und dann in Alkohol aufgenommen. Dabei blieb eine geringe Menge, 0.2 g, eines gelben krystallinischen Pulvers vom Schmp. 194° zurück. Das alkoholische Filtrat wurde zur Abscheidung unveränderten Methylacridins mit 10-procentiger alkoholischer Weinsäure im Ueberschuss versetzt, vom ausgeschiedenen gelben Harz filtrirt, das Filtrat mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Die braune wässrige Lösung wurde kalt mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser in Chloroform gelöst und diese Lösung mit geglühtem Glaubersalz getrocknet. Dabei schied sich nochmals 0.1 g der gelben, schwer löslichen Base vom Schmp. 194° ab. Aus dem Filtrat wurde das Chloroform abdestillirt, der harzige Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und alkoholische Salzsäure hinzugefügt. Dabei fiel das salzsaure Salz des Haupteondensationsproducts — der Monomethylolbase — als gelbes krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt. Gelbe Nädelchen, welche sehr unscharf unter Zersetzung und vorhergehender allmählicher Dunkelfärbung gegen 240—250° schmelzen. Die durch Glühen mit Kalk ausgeführte Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz zeigt, dass dass salzsaure Salz von Monomethylol-*ms*-Methylacridin vorliegt.

0.2045 g Sbst.: 0.1136 g AgCl.

$C_{15}H_{13}NO, HCl$. Ber. Cl 13.68. Gef. Cl 13.74.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. In den alkoholischen Mutterlaugen dieses salzsauren Salzes war neben harzigen Producten eine geringe Menge eines in Wasser und namentlich in verdünnter Salzsäure schwer löslichen, gelben, krystallinischen Salzes enthalten.

Das Monomethylolmethylacridin stellt gelbe Flocken dar, welche nach dem Trocknen auf dem Wasserbad unscharf bei 115—125° schmelzen. Die Base ist leicht löslich in Alkohol. Sie zeigte keine

Neigung zum Krystallisiren. In der salzsauren Lösung rufen Platin- und Gold-Chlorid schwer lösliche, undeutlich krystallinische Fällungen hervor.

Das oben erwähnte, bei 194° schmelzende, gelbe Nebenproduct — im Ganzen 0.3 g — wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Feine, schwefelgelbe Nädelchen, welche unter Zersetzung bei 194° schmolzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmt annähernd auf ein Dimethylol-*ms*-Methylacridin.

0.1558 g Sbst.: 0.4344 g CO_2, 0.0885 g H_2O.

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.88, H 5.93.
Gef. » 76.04, » 6.29.

Das Hydrochloraurat der Base ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in gelben Nädelchen.

Methylol-*ms*-Aethylacridin, $C_{13}H_8N.CH(CH_3).CH_2.OH$.

Das *ms*-Aethylacridin ist schon von Volpi[1]) dargestellt worden durch Erhitzen von Diphenylamin mit Propionsäure und Chlorzink auf 220—240°. Wir reinigten die Base durch Ueberführung in das saure Tartrat, welches sich aus der weingeistigen Lösung auf Zusatz von überschüssiger alkoholischer Weinsäure als gelber krystallinischer, in Sprit schwer löslicher Niederschlag ausschied. Die wiederholt aus Sprit umkrystallisirte Base, gelbliche Nadeln oder flache Prismen, schmolz nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank bei 112—113°. Aus 34 g Diphenylamin und 15 g Propionsäure wurden 24—25 g *ms*-Aethylacridin erhalten.

5 g *ms*-Aethylacridin wurden mit 20 ccm 40-proc. Formaldehydlösung 27 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt. Der Rohrinhalt war wenig gefärbt, die Base hatte sich zum Theil ölig abgeschieden. Nachdem mit überschüssigem verdünntem Ammoniak eine Zeit lang erwärmt worden war, wurde das gelbe, beim Erkalten allmählich fest werdende Harz mit Wasser gewaschen und mit absolutem, kaltem Alkohol durchgeknetet, wobei eine erhebliche Menge eines gelben, krystallinischen Products vom Schmp. 183° ungelöst blieb. Ein weiterer Theil desselben Productes fiel aus dem eingeengten alkoholischen Filtrat auf Zusatz von Aether aus. Dasselbe wurde in heissem Alkohol gelöst, mit etwas Ammoniak versetzt, filtrirt, mit Wasser ausgespritzt, abgesaugt, mit Wasser und schliesslich mit wenig Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an diesem Condensationsproduct betrug 3 g. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Essigester gereinigt, stellt dasselbe gelbe, glänzende, derbe Kryställchen dar vom Schmp. 183°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

[1]) Volpi, Gaz. chim. (2) 21, 229.

0.2222 g Sbst.: 0.6600 g CO_2, 0.1315 g H_2O.

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 81.01, H 6.33.
Gef. » 81.00, » 6.57.

Diese Zusammensetzung entspricht dem Condensationsproduct von 1 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. *ms*-Aethylacridin.

Das Methylol-*ms*-Aethylacridin löst sich schwer in kaltem, absolutem Alkohol, noch schwerer in Aether, dagegen leichter in Methylalkohol und ziemlich leicht in Chloroform. In verdünnter Salzsäure löst es sich mit tiefgelber Farbe, stark verdünnte salzsaure Lösungen zeigen gelbgrüne Fluorescenz. Das Golddoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelben, feinen Nadeln. Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur verdünnt salzsauren Lösung in orangegelben, schwer löslichen Nädelchen aus, welche kein Krystallwasser enthalten und welche gegen 225° unter Zersetzung schmelzen.

0.2053 g Salz (130—140° getrocknet): 0.0451 g Pt.

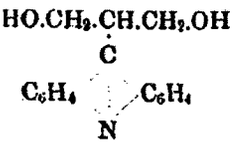
$(C_{16}H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.01. Gef. Pt 21.96.

Erwärmt man *ms*-Aethylacridin mit der äquimolekularen Menge Chloral 10—12 Stunden im Wasserbad, so bildet sich ein krystallinisches Product, welches indessen nicht weiter untersucht wurde.

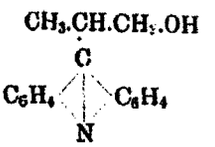
2 g Acridin, mit 8 ccm 40-proc. Formaldehydlösung 28 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt, konnten unverändert wieder gewonnen werden. Bei der Einwirkung des Formaldehyds auf *ms*-Methyl- und *ms*-Aethyl-Acridin wird also Wasserstoff der Methyl- resp. Aethyl-Gruppe und nicht etwa Wasserstoff des Acridinrestes durch Methylol ersetzt. Man kann daher diese Condensationsproducte folgendermaassen formuliren:



Monomethylol-*ms*-Methylacridin.



Dimethylol-*ms*-Methylacridin.



Methylol-*ms*-Aethylacridin.

Einwirkung von Formaldehyd auf Desoxyconchinin und Desoxycinchonin.

5 g reines krystallisirtes Desoxyconchinin vom Schmp. 82° wurden mit 20 ccm concentrirter Formaldehydlösung 27 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt. Die gelbliche Lösung wurde darauf 1—2 Stunden mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, das ausgeschiedene Harz in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Ver-

jagen des Aethers wurde die harzig zurückbleibende Base in verdünnter Essigsäure gelöst und mit wässriger, 1-proc. Pikrinsäure-Lösung in der Kälte versetzt. Das krystallinisch ausfallende, gelbe Pikrat wurde in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgespritzt, schmolz indessen immer noch wenig scharf. Es wurde darauf in das Platinsalz übergeführt, hellgelbe krystallinische Flocken, die unter kochender verdünnter Salzsäure zu einem rothen Oel zusammenschmolzen und sich in derselben zum grössten Theil lösen. Aus der heiss filtrirten, verdünnt salzsauren Lösung schied sich die Platindoppelverbindung beim Erkalten wiederum in undeutlich krystallinischen Flocken aus. Bei 100° getrocknet, färbt sich dieses Salz im Schmelzpunktsröhrchen über 215° allmählich dunkel, bei 270° war dasselbe noch nicht geschmolzen.

0.2050 g Sbst. (bei 120—130° getrocknet): 0.0589 g Pt.
0.2097 g Sbst. (bei 120—130° getrocknet): 0.0548 g Pt.
$C_{21}H_{26}O_2N_2$, H_2PtCl_6. Ber. Pt 26.06. Gef. Pt 26.34, 26.13.

0.2207 g lufttrocknes Platinsalz verlor bei 120—130° 0.0110 g
$C_{21}H_{26}O_2N_2$, $H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.59. Gef. H_2O 4.98.

Das Methylol-Desoxyconchinin ist in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich, ausser in Ligroïn, wollte aber bisher aus keinem derselben krystallisiren. Ebensowenig krystallisirten die Salze, abgesehen von dem schon erwähnten krystallinischen Pikrat und Hydrochloroplatinat. In der salzsauren Lösung rufen Zink- und Gold-Chlorid harzige Niederschläge hervor, während die entsprechenden Salze des Desoxyconchinins leicht krystallisiren. Die verdünnt schwefelsaure Lösung des Methyldesoxyconchinins fluorescirt grünlich, während die des Desoxyconchinins dieselbe blaue Fluorescenz zeigt, wie die des Chinins und Conchinins.

In derselben Weise, wie das Desoxyconchinin wurde auch das Desoxycinchonin mit concentrirter Formaldehydlösung behandelt. Auch hier gelang es nicht, das Condensationsproduct oder Salze desselben in krystallisirtem Zustande zu erhalten, mit Ausnahme des Platindoppelsalzes, welches sich ähnlich verhält, wie das des Methyldesoxyconchinins, und welches sich aus heisser, mässig concentrirter Salzsäure krystallinisch ausschied. Dasselbe färbte sich, im Capillarröhrchen erhitzt, von 210° an allmählich dunkel und war bei 268° beinahe schwarz, ohne aber bei dieser Temperatur zu schmelzen. Beim Kochen mit stark verdünnter Salzsäure schmilzt es zu einem rothen Oel und löst sich zum Theil in derselben auf, bedeutend leichter in heisser concentrirter Salzsäure.

0.2344 g lufttrocknes Salz verlor bei 130° 0.0112 g an Gewicht.
0.2232 g Salz (bei 130° getrocknet): 0.0610 g Pt.
$C_{20}H_{24}ON$, H_2PtCl_6. Ber. Pt 27.10. Gef. Pt 27.32.
$C_{20}H_{24}ON$, $H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.84. Gef. H_2O 4.77.

Das freie Methylol-Desoxycinchonin bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen in Aether, Alkohol, Holzgeist, Benzol harzig zurück; in Ligroïn und namentlich in Wasser ist es schwer löslich.

Als 2 g Cinchonin mit 4 ccm concentrirter Formaldehydlösung 7 Stunden im Einschmelzrohr auf 130—140° erhitzt wurden, konnte nachher fast die ganze Menge des angewandten Alkaloïds unverändert wieder gewonnen werden bis auf eine geringe Menge, die verharzt war. Ebensowenig wurde Conchinin durch 26-stündiges Erwärmen mit der vierfachen Menge der concentrirten Formaldehyd-Lösung im Einschmelzrohr im Wasserbad angegriffen. Auch das Cinchen konnte nach 7-stündigem Erwärmen mit der doppelten Menge der Formaldehydlösung auf 130—140° zum weitaus grössten Theile wiedergewonnen werden.

Einwirkung von Formaldehyd auf Papaverin.

10 g reines Papaverin wurden mit 40 ccm concentrirter Formaldehydlösung im Einschmelzrohr 28 Stunden im Wasserbad erwärmt. Die wenig gefärbte Lösung wurde darauf längere Zeit mit Ammoniak erwärmt und die ausgeschiedene harzige Base in überschüssiger, wässriger Oxalsäurelösung aufgenommen, um etwa vorhandenes unverändertes Papaverin als schwer lösliches saures Salz auszufällen. Da sich auch nach längerem Stehen nichts ausschied, wurde die Lösung mit Soda übersättigt und die Base mit Chloroform ausgeschüttelt.

Das mit Wasser gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete Chloroform-Extract hinterliess beim Verdunsten die Base grösstentheils als ein Harz, welches aber durch Auskochen mit Aether krystallinisch wurde. Durch Lösen in wenig Sprit und Zusatz von Aether wurde die Base in farblosen, meist zu Warzen vereinigten Nädelchen erhalten, welche nach nochmaligem Lösen in Alkohol, Fällen mit Aether und schliesslichem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 155—156° schmolz. Die Ausbeute betrug höchstens 25—30 pCt. Zur Analyse wurde die Base bei 100° getrocknet.

0.1980 g Sbst.: 0.5217 g CO_2, 0.1113 g H_2O.

$C_{20}H_{21}NO_4$ (Papaverin).	Ber.	C 70.79,	H 6.19.
$C_{21}H_{21}O_4N$.	»	» 71.79,	» 5.98.
	Gef.	» 71.85,	» 6.14.

Das Formaldehyd-Condensationsproduct enthält also ein Kohlenstoff-Atom mehr als das Papaverin. Eine Bestätigung findet die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ durch die Analyse des Platinsalzes, welches in hellgelben, krystallinischen, ziemlich schwer löslichen Flocken erhalten wurde. Dasselbe schmilzt, bei 100° getrocknet, sehr unscharf,

fängt bei 150° an zu sintern und schmilzt gegen 180° unter Zersetzung.

0.2264 g Salz (bei 120—130° getrocknet): 0.0395 g Pt.

$(C_{21}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.52. Gef. Pt 17.44.

Ein Molekül Formaldehyd wirkt also auf ein Molekül Papaverin in der Weise ein, dass ein Molekül Wasser austritt:

$$C_{20}H_{21}NO_4 + CH_2O = C_{21}H_{21}NO_4 + H_2O.$$

Das so entstehende Condensationsproduct, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist, könnte man als Methylenpapaverin bezeichnen. Vom Papaverin unterscheidet sich dasselbe — abgesehen von der Zusammensetzung und dem um einige Grade höher liegenden Schmelzpunkt — namentlich durch die bedeutend grössere Löslichkeit des sauren oxalsauren Salzes in Wasser. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz krystallisiren in gelblichen Nädelchen, sie sind leichter löslich und schmelzen bedeutend niedriger, als die des Papaverins. Die Unterschiede zwischen den beiden Basen und einigen ihrer Salze ergeben sich aus der folgenden kleinen Tabelle:

	Methylenpapaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$	Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$
Schmelzpunkt	155—156°	147°
Salzsaures Salz	Sintert bei 105°, schmilzt bei 110°, Gasentwickelung bei 130—140°	Schmilzt bei ca. 224° unter Zersetzung
Bromwasserstoff-Salz	Schmilzt bei 110°, Gasentwickelung bei 120°	Schmilzt bei ca. 214—215° unter Zersetzung
Platindoppelsalz	Schmilzt unscharf bei 150—180° unter Zersetzung	Schmilzt bei ca. 207° unter Zersetzung
Pikrat	Undeutlich krystallinische Flocken aus Alkohol. Sintert bei 100°, schmilzt bei 115°.	Gelbe, kleine Nädelchen aus Alkohol. Schmilzt bei 188°.

Bei der Einwirkung des Formaldehyds auf das Papaverin hatte sich ausser dem krystallisirten Methylenpapaverin auch noch viel gelbes Harz gebildet, welches sich leicht in Chloroform löste, indessen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Hrn. Karl Bernhart sage ich herzlichen Dank für die vortreffliche Unterstützung bei den vorstehend beschriebenen Versuchen.

533. G. Kraemer und A. Spilker: Notiz über Harzöl.

(Eingegangen am 15. December.)

Die kürzlich von uns gebrauchte Maly'sche Formel für Abietinsäure ist, wie uns Prof. Guido Goldschmidt mittheilt, schon längst durch die Untersuchung seines Schülers Mach[1]) beseitigt und durch die weit einfachere $C_{19}H_{28}O_2$ ersetzt worden. Der daraus durch Abspaltung von Kohlensäure sich ableitende Kohlenwasserstoff würde danach die Zusammensetzung $C_{18}H_{28}$ haben müssen, auf welche die für unser Harzöl gefundenen Zahlen, allerdings nur annähernd, stimmen.

Ber. C 88.15, H 11.50.
Gef. » 88.93, » 10.97.

Uns war von vornherein nicht zweifelhaft, dass das Harzöl schon vermöge seiner Beschaffenheit kein so hohes Molekül, wie das angegebene, haben konnte. Auch ist die Gewinnung des Harzöls aus Colophonium ein keineswegs glatter Process, insofern ausser dem beschriebenen Harzöl und Kohlensäure sich noch Kohlenoxyd, brennbare Gase, hydrirte Benzole und wässrige Fettsäuren abspalten.

Wir haben deshalb durch Dr. Bruhn noch das Molekulargewicht nach der Gefriermethode in Benzol feststellen lassen, wobei für M 242.2 und 240.5, im Mittel 241.3 gefunden wurden, während sich für $C_{18}H_{28}$ M mit 244 berechnet. In Hinblick auf den nicht eben weit getriebenen Reinheitsgrad des betreffenden Harzdestillats dürften diese Zahlen als befriedigend stimmend bezeichnet werden.

Für die Ueberlegung selbst, welche uns zur Erwähnung des Harzöls geführt hatte, ist natürlich die einfachere Formel $C_{18}H_{28}$ weit besser zu verwerthen, da die bei der Druckdestillation zu erwartende Spaltung desselben hierdurch leichter verständlich werden wird. Wir hoffen demnächst darüber berichten zu können.

Berlin-Erkner, im December.

[1]) Monatsh. für Chem. 14, 186; 15, 627.

534. L. Vanino und O. Hauser: Ueber eine neue Trennung von Chlor und Jod.

[Mittheilung aus dem Chem. Labor. der Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. December.)

Aus den Versuchen, die der Eine von uns über die Reduction der Halogenide des Silbers durch alkalische Formaldehydlösung in diesen Berichten[1]) veröffentlichte, ist bekannt, dass die Widerstandsfähigkeit derselben gegen dieses Reagens vom Chlorid zum Jodid rasch zunimmt.

Zweck nachstehender Versuche war es, für dieses verschiedene Verhalten Vergleichungszahlen zu finden und eventuell quantitative Trennungen der Halogene darauf zu gründen.

Verwendet wurden je 30 ccm einer Mischung aus 25 ccm Pottasche-Lösung (50 : 100) und 5 ccm einer 42-procentigen Formaldehyd-Lösung des Handels.

I. 0.3872 g AgJ, bei 110° getrocknet, wurden unter Umrühren während $1^1/_2$ Stunden bei 85—90° mit obiger Lösung behandelt. Nach dem Abfiltriren und Ausziehen mit verdünnter heisser Salpetersäure ergab sich ein Rückstand von 0.5820 g AgJ = 99.08 pCt. der angewandten Menge.

II. 0.5571 g AgBr, bei 110° getrocknet, wurden der Einwirkung der Formaldehyd-Pottasche-Lösung während $^3/_4$ Stunden bei einer Temperatur von 70—75° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Masse tief schwarz gefärbt und ergab abfiltrirt, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt 0.4240 AgCl = 0.5456 AgBr (Ber. 0.4251 AgCl.)

III. 0.8976 g AgBr, bei 30° der Einwirkung der Formaldehyd-Pottasche-Lösung während $^1/_2$ Stunde ausgesetzt, hinterliessen nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure 0.8045 AgBr = 89.6 pCt. der angewandten Menge.

IV. 0.1391 g AgBr, bei gewöhnlicher Temperatur mit der Formaldehyd-Pottasche-Lösung stehen gelassen, hinterliessen wie oben behandelt

0.1181 g AgBr = 84.9 pCt. der angewandten Menge.

V. 0.1735 g AgBr, bei gewöhnlicher Temperatur $1^1/_2$ Stunden mit der Formaldehyd-Pottasche-Lösung stehen gelassen, hinterliessen nach dem Wegwaschen des gebildeten Silbers

0.1675 g AgBr = 96.5 pCt. der angewandten Menge.

Chlorsilber wird durch obige Formaldehyd-Pottasche-Lösung schon in der Kälte rasch und vollständig zu Silber reducirt.

10-procentige Kalilauge, mit Formaldehyd versetzt, reducirt Jodsilber schon in der Kälte merklich, Bromsilber sehr stark.

Die obigen Zahlen zeigen, dass Chlorsilber und Bromsilber einerseits, Bromsilber und Jodsilber andererseits nicht genügend verschieden sind in ihrem Verhalten gegen Formaldehyd bei Gegenwart von Pott-

[1]) Diese Berichte 31, 3116.

asche, um darauf eine quantitative Trennungsmethode zu gründen; das Verhalten von Jodsilber und Chlorsilber jedoch ermöglicht eine einfache und hinreichend genaue Trennung von Chlor und Jod.

Zur Ausführung dieser Trennung fällt man die Lösung der Halogene mit Silbernitrat, filtrirt nach dem Absetzen unter Decantation mit heissem Wasser, während man darauf achtet, dass möglichst wenig von dem Niederschlag auf das Filter kommt. Nach dem vollständigen Auswaschen versetzt man den Niederschlag im Becherglas mit 25 ccm einer Auflösung von 50 g Pottasche in 100 g Wasser und 5 ccm einer 42-procentigen Formaldehydlösung und lässt einige Zeit stehen, bis keine Kohlensäureblasen mehr aus dem Niederschlag entwickelt werden. Anfängliches Anwärmen auf 30—40° beschleunigt den Process sehr. In der Regel ist die Reaction in einer halben Stunde beendigt. Inzwischen führt man die auf dem Filter verbliebenen Antheile durch wiederholtes Aufspritzen der auf 40° erwärmten obigen Mischung in Silber über, soweit sie aus Silberchlorid bestanden haben. Dann filtrirt man unter Decantation mit heissem Wasser ab, indem man beachtet, dass möglichst wenig von dem sich nicht absetzenden Niederschlag auf das Filter kommt. Nach dem vollständigen Auswaschen löst man in verdünnter heisser Salpetersäure auf und filtrirt, nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Sollten die auf dem Filter gelösten Antheile anfänglich trübe durchlaufen, so lässt man sie selbstverständlich zur Hauptmenge in das Becherglas zurücklaufen. Auf dem Filter bleibt Jodsilber von gelblicher Farbe mit einem Stich in's Graue zurück. Dasselbe wird nach dem Auswaschen getrocknet, vom Filter möglichst getrennt und in einem Porzellantiegel erhitzt, bis es eben geschmolzen ist. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt und der aus Filterasche und Jodsilber bestehende Rückstand direct gewogen. Das in's Filtrat gegangene Silber giebt, mit Salzsäure gefällt und als Chlorsilber gewogen, das ursprüngliche Chlor.

Als Beleg dienen folgende Analysen:

I.	0.2026 g KJ.	Ber.	0.2865 AgJ.	Gef.	0.2866 AgJ (+ 0.0001)
	0.1074 g KCl.	»	0.2064 AgCl.	»	0.2051 AgCl (— 0.0013)
II.	0.1425 g KJ.	»	0.2015 AgJ.	»	0.2004 AgJ (— 0.0011)
	0.0988 g KCl.	»	0.1899 AgCl.	»	0.1892 AgCl (— 0.0007)
III.	0.2184 g KJ.	»	0.3089 AgJ.	»	0.3100 AgJ (+ 0.0011)
	0.1503 g KCl.	»	0.2890 AgCl.	»	0.2881 AgCl (— 0.0009)
IV.	0.2780 g KJ.	»	0.3932 AgJ.	»	0.3924 AgJ (— 0.0008)
	0.3531 g KCl.	»	0.6787 AgCl.	»	0.6772 AgCl (— 0.0015)
V.	0.1164 g KJ.	»	0.1646 AgJ.	»	0.1640 AgJ (— 0.0006)
	0.2697 g KCl.	»	0.5183 AgCl.	»	0.5180 AgCl (— 0.0003)

Die Methode bietet gewisse Vortheile, denn abgesehen davon, dass sowohl Palladium- wie Thallium-Nitrat ziemlich theure Reagentien

sind, bedingen dieselben ein Stehenlassen von 1—2 Tagen, während eine Trennung von Formaldehyd mit Pottasche in kurzer Zeit ausgeführt werden kann.

Noch zu bemerken wäre, dass sich der Gooch-Tiegel zur Ausführung der Trennung nicht recht bewährt hat und zwar anscheinend deswegen, weil das an dem Asbest fest angesogene Chlorsilber mit dem Reagens nicht genügend in Berührung kam und deswegen nur unvollständig reducirt wurde.

535. Emil Fischer: Ueber die Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Componenten.

(Eingegangen am 23. December.)

Vor einigen Monaten haben die HHrn. Marckwald und Mc. Kenzie mitgetheilt[1]), dass die *d*-Mandelsäure mit dem linksdrehenden Menthol etwas rascher zum Ester zusammentritt, als ihr optischer Antipode; denn bei Anwendung der racemischen Mandelsäure zeigte sich, dass der nicht angegriffene Theil linksdrehend war, und es gelang daraus durch systematische Krystallisation auch die *l*-Mandelsäure, allerdings in relativ kleiner Menge, zu isoliren.

Sie glauben nun mit dieser Beobachtung »eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile« gefunden zu haben und stellen zu dem Zweck ihr Verfahren gegenüber den von Pasteur aufgefundenen Methoden der Spaltung racemischer Combinationen. Obschon sie bei dieser Gelegenheit auch meine Versuche über die Wirkung der Enzyme auf asymmetrische Verbindungen citiren, so ist ihnen doch die grosse Analogie meiner Beobachtungen und Schlussfolgerungen mit ihren Resultaten entgangen.

Ich habe durch das eingehende Studium der künstlichen Glucoside nicht allein festgestellt, dass ihre Zerlegung durch Enzyme ganz allgemein in auffallendem Grade von der Configuration abhängig ist, sondern auch speciell bewiesen, dass dieser Unterschied für optische Antipoden zutrifft. Dafür wurden zwei Beispiele gegeben:

Das β-Methylglucosid der *d*-Glucose wird von Emulsin leicht in Traubenzucker und Methylalkohol zerlegt, während sein optischer Antipode, das β-Methyl-*l*-glucosid, unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Genau denselben Unterschied zeigen die beiden optisch entgegengesetzten α-Methylderivate der *d*- und *l*-Glucose,

[1]) Diese Berichte 32, 2130. Vergl. auch Walden, diese Berichte 32, 2703.

wenn sie mit den Enzymen der Hefe behandelt werden. Hat man also ein racemisches Gemisch von β-Methyl-*d*-glucosid und β-Methyl-*l*-glucosid, so braucht man dasselbe nur der Wirkung des Emulsins auszusetzen, um die Spaltung herbeizuführen, denn es wird dadurch die eine Form zerstört, während die andere unverändert bleibt; und dieselbe Wirkung erzielt man beim racemischen Gemenge der beiden α-Methylglucoside mit den Hefeenzymen.

Es liegt auf der Hand, dass diese Methode zur Spaltung racemischer Körper im Princip die gleiche ist, wie die von Marckwald und Mc. Kenzie gewählte. Denn die Enzyme sind doch nichts anderes als chemische Agentien. Allerdings ist ihre Zusammensetzung viel complicirter, als das in den Versuchen von Marckwald und Mc. Kenzie angewandte Menthol. Aber dafür ist auch der damit erzielte Effect sehr viel vollkommener; denn mit ihrer Hülfe lässt sich die Spaltung der racemischen Verbindung leicht und vollkommen durchführen, was man von dem Verfahren jener beiden Herren gewiss nicht sagen kann. Allerdings lässt sich auch die Analogie der Enzymwirkung mit derjenigen der Mikroorganismen nicht verkennen. Aber mit der von mir erkannten Brauchbarkeit der Enzyme für diesen Zweck ist die von Pasteur beobachtete Erscheinung, dass eine racemische Verbindung durch Pilzgährung gespalten werden kann, aus dem biologischen auf das rein chemische Gebiet verlegt worden.

Um zu zeigen, dass ich diese Auffassung schon vor 5 Jahren, also noch vor der Entdeckung der Zymase durch Buchner klar ausgesprochen habe, will ich einen Satz aus meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand[1]) hier citiren:

»Die Ueberzeugung, dass der geometrische Bau des Moleküls selbst bei Spiegelbildformen einen so grossen Einfluss auf das Spiel der chemischen Affinitäten ausübe, konnte meiner Ansicht nach nur durch neue thatsächliche Beobachtungen gewonnen werden. Die bisherige Erfahrung, dass die aus zwei asymmetrischen Componenten gebildeten Salze sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterscheiden können, genügte dafür sicher nicht. Dass man die zunächst nur für die complicirten Enzyme festgestellte Thatsache bald auch bei einfacheren asymmetrischen Agentien finden wird, bezweifle ich ebensowenig, wie die Brauchbarkeit der Enzyme zur Ermittelung der Configuration asymmetrischer Substanzen.«

Denselben Gedanken habe ich nochmals wiederholt in einer zusammenfassenden Abhandlung: »Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie«[2]). Denn bei der Discussion der von mir aufgestellten Hypothese, dass zwischen Enzymen und ihrem Angriffsobject eine

[1]) Diese Berichte 27, 2992.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 60.

Aehnlichkeit der molekularen Configuration bestehen müsse, etwa wie zwischen Schloss und Schlüssel, wenn eine Reaction erfolgen soll, findet sich folgende Bemerkung:

»Sie (die Hypothese) hat mich veranlasst, die bei der alkoholischen Gährung der Monosaccharide gemachten Erfahrungen bei den Glucosiden zu verfolgen; sie stellt der experimentellen Forschung weiter das ganz bestimmte und angreifbare Problem, dieselben Unterschiede, welche wir in der enzymatischen Wirkung beobachteten, bei einfacheren, asymmetrisch gebauten Substanzen von bekannter Constitution aufzusuchen, und ich zweifle nicht, dass schon die nächste Zukunft uns hier werthvolle Resultate bringen wird.«

Im Anschluss daran habe ich auch einen Versuch über die Hydrolyse des Rohrzuckers einerseits durch *d*-, andererseits durch *l*-Campher-säure beschrieben, den ich unternahm, weil es mir möglich schien, dass schon hier ein Unterschied in der Reactionsgeschwindigkeit hervortrete. Derselbe ist allerdings negativ ausgefallen, und ich gestehe gerne, dass die HHrn. Marckwald und Mc. Kenzie glücklicher in der Wahl des Versuches gewesen sind. Aber es geht daraus doch deutlich hervor, dass ihre Beobachtungen ganz in den Rahmen der Ideen fallen, welche ich bei dem Studium der Enzymwirkungen verfolgt habe.

Ich benutze diese Gelegenheit, um ein schon älteres Versehen meinerseits zu berichtigen. Bei der Beschreibung des racemischen Methylmannosids, welches ein geringeres spec. Gewicht als die activen Componenten hat, haben Beensch und ich bemerkt[1]), dass man die Verminderung der Dichte bei der Racemisirung bis dahin nicht beobachtet habe. In Wirklichkeit waren aber schon einige Monate früher von Walden[2]) solche Fälle bekannt gemacht worden.

536. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. December.)

Ueber ε-Lactone.

Da der Satz, dass aliphatische Oxysäuren nur dann ein Lacton geben, wenn die Oxygruppe in der γ- oder δ-Stellung befindlich ist, bis vor Kurzem für allgemein gültig gehalten und vielfach zur Constitutionsbestimmung von Oxysäuren benutzt wurde, haben alle Ausnahmen von dieser Regel eine besondere Wichtigkeit.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2931. [2]) Diese Berichte 29, 1692.

Die erste, mit Sicherheit festgestellte Ausnahme bildet die vor einem Jahre von Villiger und mir[1]) beschriebene β-Lactonsäure der *gem*-Dimethyläpfelsäure. Dieses β-Lacton bildet sich, wenn man Brom-*gem*-Dimethylbernsteinsäure mit Silberoxyd behandelt und kann leicht durch Alkalien in die *gem*-Dimethyläpfelsäure verwandelt werden. Da die umgekehrte Reaction — die Rückbildung des Lactons aus der Oxysäure — aber nicht gelang, so ist dieses β-Lacton kein vollkommenes Analogon für die γ- und die δ-Lactone.

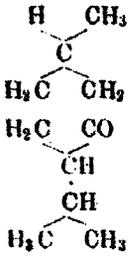
Ferner hat Eugen Oehler[2]) schon vor drei Jahren in der vierzehnten Mittheilung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe die Existenz eines ε-Lactons wahrscheinlich gemacht, indem er beobachtete, dass bei der Destillation einer ε-Oxysäure Wasser abgespalten und ein Oel gebildet wird, welches sich wie ein Lacton verhielt. Da Hr. Oehler durch äussere Verhältnisse verhindert war, die Untersuchung weiter fortzusetzen, hat Hr. Otto Seuffert dies übernommen und im Folgenden nachgewiesen, dass in der Substanz von Oehler wirklich ein ε-Lacton vorliegt, welches alle Eigenschaften eines γ- oder δ-Lactons besitzt. Die obige Regel muss daher eine Erweiterung in dem Sinne erfahren, dass unter Umständen auch ε-Oxysäuren wahre Lactone geben können, während von β-Oxysäuren Lactone existiren, die bisher nicht durch Wasserabspaltung aus den Oxysäuren regenerirt werden konnten.

Otto Seuffert: Ueber das ε-Lacton der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure.

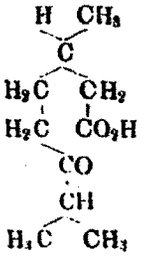
Oehler hat die durch Oxydationssprengung des Menthons erhaltene Ketonsäure durch Reduction in eine Alkoholsäure verwandelt, welche beim Erhitzen Wasser verlor, unter Bildung einer lactonähnlichen Substanz, die er aber nicht näher untersucht hat. Seine Vermuthung, dass in diesem Körper ein ε-Lacton vorliegt, ist durch die folgende Untersuchung bestätigt worden. Es hat sich dabei aber auch herausgestellt, dass sowohl die Alkoholsäure als auch das Lacton in zwei geometrisch isomeren Formen existiren, welche durch Oxydation in ein und dieselbe, und zwar in die ursprüngliche Ketonsäure zurückgeführt werden können. Da die Ketonsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und optisch-activ ist, und da ferner durch Reduction der Ketonsäure ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, kann das Auftreten der Alkoholsäure in zwei geometrisch verschiedenen Formen nicht auffallen. Zahlreiche Beispiele für ein solches Verhalten sind bekannt. Dagegen ist bemerkenswerth, dass beide Formen der Alkoholsäure ein Lacton bilden, wobei allerdings dahingestellt bleiben muss, ob dies mit gleicher Leichtigkeit geschieht.

[1]) Diese Berichte 30, 1954. [2]) Diese Berichte 29, 27.

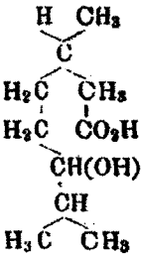
In der folgenden Tabelle sind die Formeln der in Betracht kommenden Verbindungen zusammengestellt:



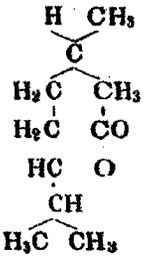
Menthon



2.6-Dimethyl-octan-3-onsäure

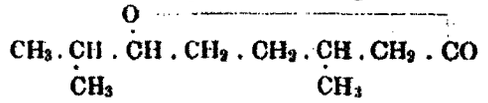


2.6-Dimethyl-octan-3-olsäure



ε-Lacton der 1.6-Dimethyl-octan-3-olsäure.

Das Lacton kann auch folgendermaassen geschrieben



und nach der Genfer Nomenclatur als

2.6-Dimethyloctansäure-3.8-olid

bezeichnet werden.

Experimentelles.

Die 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure wurde genau nach den Angaben von A. Baeyer und E. Oehler dargestellt.

Bei der Destillation der gelb gefärbten ε-Oxysäure unter ca. 20 mm Druck spaltete sich bei 130° lebhaft Wasser ab; von 133° an ging Flüssigkeit über, die Temperatur stieg langsam bis auf 155°, wo wieder eine lebhafte Wasserdampfentwickelung stattfand. Darauf sank die Temperatur wieder etwas und das Destillat ging wieder lebhafter über; dies wiederholte sich mehrmals, bis die Temperatur auf auf 175° gestiegen war, wo die Destillation abgebrochen wurde. Das klare, schwach gelblich gefärbte Destillat reagirte noch schwach sauer.

Um zu versuchen, ob durch wiederholte Destillation im Vacuum die demnach noch im Destillat vorhandene, unverändert gebliebene Oxysäure in das Lacton übergeführt werden könnte, wurde nochmals im Vacum fractionirt. Diesmal wurden 2 Fractionen getrennt:

1. Fraction von 133—155°: reagirte nur noch schwach sauer, fast farblos, leicht flüssig.

2. Fraction von 155—175°: reagirte stark sauer, gelb gefärbt, ölig, löst sich in Sodalösung.

Es scheint also immer ein Theil der Oxysäure unverändert zu bleiben.

Die erste Fraction wurde mit verdünnter, überschüssiger Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt, zweimal ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Das so gewonnene

ε-Lacton der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure

war ganz schwach gelb gefärbt, reagirte vollständig neutral und gab beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung nichts mehr ab.

Beim Ansäuern der zum Ausschütteln der Fraction I verwendeten Sodalösung fiel die Oxysäure ölig aus — sie wurde durch Ausäthern isolirt — ca. 10 pCt. des Destillats I.

Das ε-Lacton ging nunmehr unter ca. 17 mm Druck bei 128—130° vollständig einheitlich über, konnte aber selbst durch zweimalige Destillation unter vermindertem Druck nicht vollständig farblos erhalten werden.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab:

0.1821 g Sbst.: 0.4683 g CO_2, 0.1745 g H_2O.

0.2663 g Sbst.: 0.6850 g CO_2, 0.2605 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.14, 70.15, » 10.65, 10.87.

In eine Kältemischung gebracht, erstarrte das Lacton vollständig, um bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile wieder zu schmelzen. Ein in die schmelzende Masse eingetauchtes Thermometer zeigte während des Schmelzprocesses + 8 — + 10°.

Jedoch schmolz nicht Alles wieder, und der nicht schmelzende Theil bildete beim Stehen über Nacht schöne tafelförmige Krystalle, von denen das flüssige Lacton abgesaugt wurde. Die Krystalle schmolzen bei 47°. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gaben sie eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrte.

Die Analyse ergab auch für sie die Formel des ε-Lactons:

0.1690 g Sbst.: 0.4370 g CO_2, 0.1647 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.53, » 10.82.

Dieses hochschmelzende Lacton war in Wasser und in verdünnter Sodalösung nicht löslich, seine Lösung in Alkohol zeigte sich beständig gegen Permanganat. Nachdem so die höher schmelzende Modification des Lactons isolirt war, verflüssigte sich das in Kältemischung zum Krystallisiren gebrachte Lacton bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Es wurde von den Krystallnadeln, die sich in der Kälte gebildet hatten, eine Probe heraus genommen und als Flüssigkeit analysirt:

0.1500 g Sbst.: 0.3873 g CO_2, 0.1403 g H_2O.

0.1735 g Sbst.: 0.4476 g CO_2, 0.1683 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.51, 70.36, » 10.39, 10.78.

Auch dieses niedrig schmelzende Lacton reagirte vollständig neutral, war in Wasser unlöslich, gegen Permanganat in alkoholischer Lösung beständig und löste sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung[1]).

In heisser Natronlauge lösten sich beide Modificationen auf, die hoch schmelzende jedoch bedeutend schwerer, als die niedrig schmelzende.

Die beiden Modificationen der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure.

Das bei 47° schmelzende Lacton wurde durch längeres Kochen mit Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel die Oxysäure anfangs ölig aus. Sie wurde jedoch beim Abkühlen krystallinisch. In Aether aufgenommen, gab sie nach dem Verdampfen des Aethers schöne weisse Nadeln. Dieselben wurden nochmals in Aether gelöst und etwas Ligroïn, in welchem sie schwer löslich waren, zugesetzt; nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man schöne Nädelchen vom Schmp. 65°. Dieselben wurden auf Thon im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure:

0.1422 g Sbst.: 0.3315 g CO_2, 0.1386 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O_3$. Ber. C 63.83, H 10.64.

Gef. » 63.58, » 10.83.

Diese krystallisirte Oxysäure reagirt sauer, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Sodalösung, woraus sie durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt wird.

Ganz ebenso wurde aus der Lösung des niedrig schmelzenden Lactons in heisser Natronlauge die entsprechende Oxysäure abgeschieden und durch Ausäthern isolirt; diese Oxysäure konnte aber in der Kältemischung auch nicht durch Einbringen einer Spur der krystallisirten Oxysäure zum Erstarren gebracht werden.

Durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhielt man ein gut krystallisirtes Silbersalz.

Die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten Silbersalzes stimmte auf die Formel, die auch Baeyer und Oehler bei der Analyse desselben Salzes gefunden hatten:

0.1312 g Sbst.: 0.0477 g Ag.

$C_{10}H_{19}O_3Ag$. Ber. Ag 36.61. Gef. Ag 36.36.

Ueberführung der beiden Oxysäuren in die Ketosäure und das Oxim derselben.

Die flüssige ε-Oxysäure wurde mit etwas mehr, als der berechneten Menge Bichromat und Schwefelsäure nach Beckmann[2]) bei

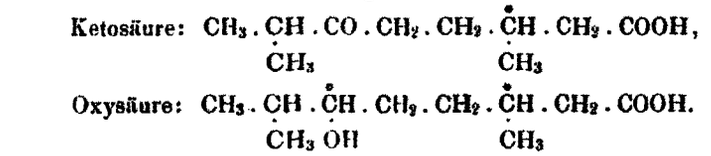
[1]) Der Siedepunkt wurde unter 12 mm Druck bei 135° gefunden.

[2]) Ann. d. Chem. 250, 315.

60—70° oxydirt, das überschüssige Bichromat mit Natriumbisulfit reducirt, ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb die Ketosäure, die durch Chromverbindungen noch grün gefärbt war. Zur Reinigung davon wurde sie in heissem Ammoniakwasser gelöst und von dem ausgeschiedenen Chromihydroxyd abfiltrirt. Nach dem Ansäuern wurde die Ketosäure durch Ausäthern isolirt. Sie war schwach gelb gefärbt. Durch Lösen in Soda und Versetzen mit salzsaurem Hydroxylamin in überschüssiger Sodalösung wurde sie in das Oxim übergeführt. Nach 12-stündigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die 2.6-Dimethyl-3-oximidosäure fiel aus und löste sich in der überschüssigen Schwefelsäure wieder auf; sie wurde durch Ausäthern isolirt und nach zweimaligem Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser ihr Schmelzpunkt bei 97° bestimmt (Baeyer und Oehler: 103°, Mehrländer: 96.5°). Auch unter dem Mikroskop zeigten die Krystalle dieselben Formen wie die direct aus dem Menthon gewonnene Oximidosäure.

Die krystallisirte Oxysäure ergab, genau ebenso behandelt, dieselbe Oximidosäure, die unter dem Mikroskop und durch den Schmelzpunkt (96°) identificirt wurde.

Die Isomerie der beiden Oxysäuren und demnach auch der beiden Lactone scheint also durch das Hinzukommen eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomes bedingt zu sein:



Ketosäure: $CH_3 . \underset{CH_3}{CH} . CO . CH_2 . CH_2 . \overset{*}{\underset{CH_3}{CH}} . CH_2 . COOH,$

Oxysäure: $CH_3 . \underset{CH_3}{CH} . \overset{*}{\underset{OH}{CH}} . CH_2 . CH_2 . \overset{*}{\underset{CH_3}{CH}} . CH_2 . COOH.$

Die Untersuchung auf optische Activität ergab jedoch keine Aufklärung hierüber.

Das Gemisch beider Lactone, wie es bei der Destillation (Sdp. 128—130°, 17 mm Druck) erhalten worden war, ergab in einer Lösung von 2 g des Lactons in 4 g absolutem Aether eine Drehung von 6°40' nach links.

5.5 g des flüssigen Lactons (Schmp. 48°), gelöst in 5.5 g absolutem Aether, ergaben im Mittel eine Drehung von $11\frac{1}{2}°$ nach links.

0.5 g festes Lacton (Schmp. 47°), in 4 g absolutem Aether gelöst, ergaben eine Drehung von 1°40' nach links — Alles im 10 cm-Rohr.

Zum Vergleich auf 10-procentige Lösung umgerechnet, dreht also im 10 cm-Rohr:

das Gemisch beider Lactone	um	2°	0'	nach	links
das bei 8—10° schmelzende Lacton	»	2°	18'	»	»
das bei 47° » »	»	1°	20'	»	»

537. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.

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

(Eingegangen am 27. December.)

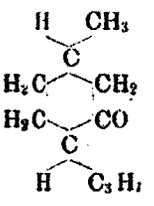
H. Caro[1]) hat im vergangenen Jahre gefunden, dass die Salze der Ueberschwefelsäure durch Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure eine ihrer Natur nach noch unbekannte Veränderung erleiden, indem die nachher mit Wasser verdünnte Lösung Anilin glatt zu Nitrosobenzol oxydirt. Bamberger und Tschirner[2]) gelang es darauf, die Oxydation des Anilins noch weiter zu mässigen und bei der Bildung des Phenylhydroxylamins festzuhalten.

Mit Versuchen über die Sprengung der ringförmigen Ketone in der Terpengruppe beschäftigt, wurden wir auf diese Beobachtungen aufmerksam und fanden, dass das Caro'sche Reagens ein ebenso specifisch auf Ketone wirkendes Mittel ist, welches gestattet, eine Reihe von bisher unausführbaren Aufgaben spielend leicht zu lösen.

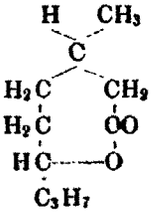
Im Folgenden veröffentlichen wir die ersten Resultate dieser Untersuchung mit freundlicher Erlaubniss des Hrn. Caro und hoffen in kürzester Zeit die noch vorhandenen Lücken ausfüllen zu können.

Das Caro'sche Reagens ist ein Oxydationsmittel, welches in der Art seiner Wirkung dem Hydroxylamin ähnlich ist. So wird Aethylalkohol davon nicht merklich angegriffen, während die meisten Ketone oxydirt werden. Diese Aehnlichkeit geht jedoch noch weiter, indem die Oxydationsproducte vieler Ketone eine Constitution besitzen, die der von Beckmann entdeckten Umlagerung der Oxime entspricht.

So werden Menthon und Tetrahydrocarvon von dem Reagens glatt in die zugehörigen ε-Lactone übergeführt, von denen das erste in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben worden ist.



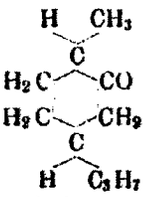
Menthon



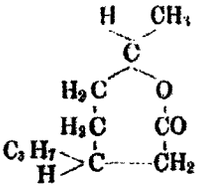
ε-Lacton.

[1]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1898, 845.

[2]) Diese Berichte 32, 1676.

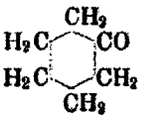


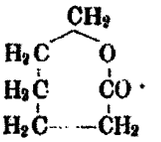
Tetrahydrocarvon



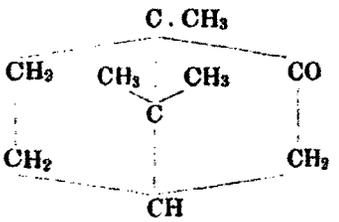
s-Lacton.

Ebenso verhält sich nach einer vorläufigen Orientirung das Ketocyclohexan:

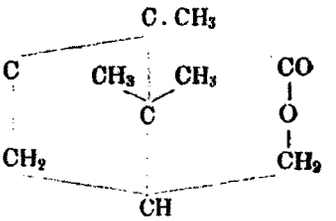




Ferner auch der Campher, welcher das von Haller[1]) durch Reduction des Camphersäureanhydrids erhaltene Phtalid der Camphersäure — das Campholid — in reichlicher Menge liefert.



Campher



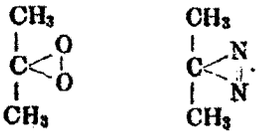
Campholid.

Neben dem Campholid entsteht bei dieser Reaction ein sauerstoffreicheres, schön krystallisirtes Lacton von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$, das noch unbekannt zu sein scheint und noch nicht näher untersucht ist.

Um Aufschluss über die Natur des Vorganges zu erhalten, welcher vom Keton zum Lacton führt, haben wir Aceton mit dem Reagens behandelt. Es bildet sich dabei augenblicklich ein schön krystallisirtes, sehr flüchtiges Oxydationsproduct, welches bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie das Acetonsuperoxyd von Wolffenstein[2]) zeigte und auch ähnliche Eigenschaften besitzt, sich davon aber durch einen um mehr als 30° höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Die Molekulargewichtsbestimmung wird zeigen, ob man es hier mit einem

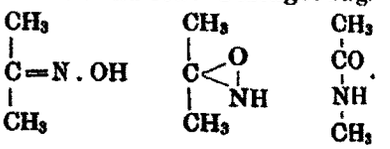
[1]) Diese Berichte 29, R. 221.
[2]) Diese Berichte 28, 2265.

polymeren oder stereoisomeren Körper zu thun hat; die Explosivität und die chemische Indifferenz der Substanz lassen keinen Zweifel aufkommen, dass dieselbe ebenso wie der Wolffenstein'sche Körper ein Polymeres des einfachen Acetonsuperoxyds ist. Obgleich dieses einfache Acetonsuperoxyd, welches wahrscheinlich zu dem Polymeren in demselben Verhältniss steht, wie Aldehyd zu Paraldehyd oder Metaldehyd, bisher nicht isolirt werden konnte, so wird man wohl kaum fehl gehen, wenn man ihm eine den aliphatischen Diazoverbindungen entsprechende Constitution zuschreibt:

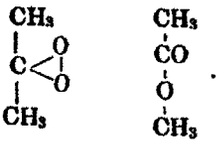


Ebenso ist es auch sehr wahrscheinlich, dass, wie der Bildung des polymeren Acetonsuperoxyds die eines einfachen vorhergehen dürfte, so auch die ringförmigen Ketone in erster Linie in Superoxyde verwandelt werden, die sich aus irgend einem unbekannten Grunde nicht in eine polymere Modification, sondern in Lactone umlagern. Diese allerdings nur hypothetische Umlagerung entspricht ganz der Beckmann'schen Umlagerung der Oxime, wenn man annimmt, dass derselben die Verwandlung in die isomere, dem Superoxyd entsprechende, Form vorangeht:

Beckmann'sche Umlagerung.



Umlagerung des hypothetischen Superoxyds:



Hoffentlich werden sich diese Fragen durch die schon begonnene Untersuchung des Verhaltens kohlenstoffreicherer Ketone mit offener Kette beantworten lassen. Ebenso haben wir auch die uns zugänglichen ringförmigen Ketone, wie Suberon u. s. w., in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und werden demnächst über die erzielten Resultate berichten.

Experimentelles.

Das Reagens.

Das Caro'sche Reagens wurde durch Zusammenreiben von concentrirter oder mit einem Mol.-Gew. Wasser verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpersulfat dargestellt. Es kam in drei Formen zur Anwendung:

1. Trocknes Reagens. 11 g concentrirter Schwefelsäure wurden in einer Reibschale mit 10 g Kaliumpersulfat verrieben, nach 10 Minuten langem Stehen 30 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzugegeben und nochmals so lange verrieben, bis ein ganz trocknes Pulver entstanden war. In dieser Form ist das Reagens bei Abschluss von Feuchtigkeit haltbar und für die meisten Zwecke am brauchbarsten.

2. Flüssiges Reagens wird erhalten durch Zusammenreiben von Kaliumpersulfat mit dem dreifachen Gewicht concentrirter, mit einem Mol.-Gew. Wasser versetzter Schwefelsäure. Es eignet sich dies am besten zur Oxydation des Camphers.

3. Verdünntes Reagens. 11 g concentrirter Schwefelsäure und 10 g Kaliumpersulfat werden verrieben und mit Eis auf 50 ccm gebracht.

Menthon.

Trocknes, aus 38 g Persulfat dargestelltes Reagens wurde in einem Erlenmeyer-Kolben mit Eiswasser gekühlt und allmählich unter Umrühren 15 g Menthon hinzugesetzt mit der Vorsicht, dass die Temperatur nie über 20° stieg. Nach 24stündigem Stehen wurde die bräunliche Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert und die Aetherlösung erst mit Bicarbonat, dann mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalilöslichen, braunen Substanzen wurden nicht näher untersucht, dagegen die im Aether zurückgebliebenen 9 g der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 15 mm Druck gingen über:

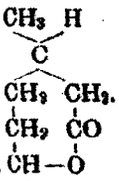
I.	bei	95 - 120°	2.8 g,
II.	»	120—137°	1.6 »
III.	»	137—140°	4.3 »

ein Rückstand blieb nicht. Die erste Fraction bestand aus unangegriffenem Menthon, die zweite erstarrte in der Kälte theilweise, die dritte vollkommen. Die Krystalle wurden auf Thon von etwas anhaftendem Oel befreit und zeigten dann nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist den Schmelzpunkt des in der vorhergehenden Abhandlung von Seuffert beschriebenen ε-Lactons 46—48° (Seuffert 46—47°). Die Analyse führte ebenfalls zu stimmenden Zahlen:

0.1869 g Sbst.: 0.4829 g CO_2, 0.1781 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.59, H 10.59.
Gef. » 70.47, » 10.59.

Der Körper ist also identisch mit dem hochschmelzenden ε-Lacton, welches bei der Destillation der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure gewonnen wird, und besitzt die Formel:



Dies wurde weiter noch bestätigt durch die Umwandlung des Lactons in die Alkohol- und die Keton-Säure. Die Alkoholsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Blättern vom Schmp. 65—66° (Seuffert 65°). Von den Salzen krystallisirten das Silber-, Kupfer-, Zink- und Blei-Salz. Die daraus erhaltene Ketonsäure ist flüssig und gab ein Oxim, das nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 100—102° zeigte, Baeyer und Oehler fanden den Schmp. 103°.

Tetrahydrocarvon.

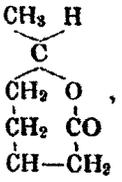
Das aus 50 g Persulfat dargestellte trockne Reagens wurde in der eben beschriebenen Weise mit 20 g Tetrahydrocarvon behandelt und die Masse genau ebenso weiter verarbeitet. Es wurden 15 g von einem alkaliunlöslichen Oel erhalten, das bei 21 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

I.	113	—135°	2.9 g.
II.	135	—155.5°	3.2 »
III.	155.5	—156°	6.8 »
IV.	156	—158°	0.9 »

Kein Rückstand.

Die erste Fraction war stark tetrahydrocarvonhaltig. Die dritte bestand aus beinahe reinem Lacton und löste sich beim Kochen mit Natronlauge vollständig auf, sie erstarrte aber nicht im Kältegemisch.

Die Analyse der dritten Fraction führte zu der Formel des ε-Lactons der 5-Isopropylheptan-2-olsäure,



welches noch unbekannt ist.

0.1828 g Sbst.: 0.4689 g CO_2, 0.1753 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.59, H 10.59.
Gef. » 69.96, » 10.66.

Durch Verseifung geht das Lacton in eine umkrystallisirbare Alkoholsäure über, deren Silbersalz in Wasser leicht lösliche Nädelchen bildet. Durch Behandlung mit der Beckmann'schen Mischung geht sie in die Ketonsäure über, welche Oehler[1]) durch directe Oxydation des Tetrahydrocarvons erhalten hat. Dieselbe siedet unter 12 mm Druck bei 180—185° und erstarrte beim Impfen mit der Oehler'schen Säure vollständig zu einer bei 38° schmelzenden Krystallmasse (Oehler 40°). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 102—104° (Oehler 102°), das umkrystallisirte Oxim bei 74° (Oehler 75—78°), das Semicarbazon nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 145—152° (Oehler 152—153°). Aus alledem ergiebt sich die Identität der vorliegenden Säure mit der Oehler'schen Ketonsäure, und daraus auch die oben angenommene Constitution der Alkoholsäure und ihres Lactons.

Schliesslich sei bemerkt, dass das Lacton neben Säuren sich auch bildet, wenn man das Tetrahydrocarvon 24 Stunden mit dem verdünnten Reagens schüttelt.

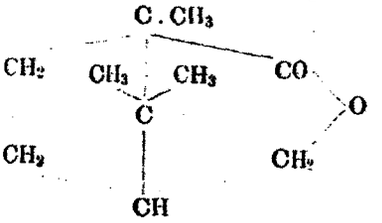
Campher.

Die Oxydation des Camphers gelingt am besten mit einem Gemisch aus absolutem Alkohol und dem flüssigen Reagens bei allmählichem Zusatz von in Benzin gelöstem Campher. Der Zusatz von Alkohol ist übrigens nicht nöthig, wie folgender Versuch zeigt:

Zu 1200 g einer mit 1 Mol.-Gew. Wasser versetzten concentrirten Schwefelsäure wurden 400 g Kaliumpersulfat gegeben und in die abgekühlte Mischung eine Lösung von 50 g Campher in 75 g Benzin mit der Vorsicht eingetropft, dass die Temperatur nie über 20° stieg. Bei jedem Zusatz färbt sich die Masse braun und wird nach einigem Schütteln wieder farblos. Die ganze Operation dauerte in 2 Portionen 1½ Stunden. Nach dieser Zeit war der Campher ganz verschwunden und andererseits auch die reagirende Substanz, da die schwach bräunliche Flüssigkeit kaum noch aus Jodkaliumlösung Jod abschied. Die ganze Mischung wurde nun mit Eis auf 5 L gebracht, einige Male ausgeäthert und der Aether mit Natriumbicarbonat und verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Abdestilliren des Aethers wurden so 12.3 g einer campherähnlichen Masse erhalten, welche sich beim Aufkochen mit destillirter Jodwasserstoffsäure in deutliche Krystalle verwandelte, während Campher unter diesen Umständen ein Oel giebt. Nachdem festgestellt war, dass diese jodhaltige Verbindung bei der Behandlung mit Alkalien die ursprüngliche Substanz regenerirt, wurde das Rohproduct behufs Reinigung in die ebenfalls krystallisirende Bromverbindung verwandelt. Als das Rohproduct

[1]) Diese Berichte 29, 27.

mit 150 g Eisessig-Bromwasserstoff übergossen wurde, fing die Anfangs klare Lösung nach einigen Stunden an, blättrige Krystalle abzuscheiden, deren Menge nach 2 Tagen nicht mehr zunahm. Nach dem Waschen mit Eiswasser und Trocknen im Vacuum betrug das Gewicht derselben 10.4 g. Gereinigt wurde die Substanz schliesslich durch Waschen mit wenig Aether. Die Substanz ist eine Säure und löst sich klar in kohlensaurem Natrium, die Lösung trübt sich aber bald und scheidet einen indifferenten Körper ab, der identisch ist mit dem von Haller durch Reduction des Camphersäureanhydrids erhaltenen Campholid. Daraus ergeben sich für das Campholid und die bromhaltige Substanz folgende Formeln:



Campholid von Haller. Bromcampholsäure.

Bromcampholsäure.

Die Bromcampholsäure krystallisirt aus Aether oder Essigester in grossen Tafeln. Sie schmilzt bei 177° unter Gasentwickelung.

0.2012 g Sbst.: 0.3533 g CO_2, 0.1246 g H_2O.

$C_{10}H_{17}BrO_2$. Ber. C 48.19, H 6.83.
Gef. » 47.89, » 6.88.

Campholid von Haller.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde die ätherische Lösung der Bromcampholsäure so lange mit alkoholischem Kali geschüttelt, bis eine Probe bromfrei war, und der Aether darauf nach dem Waschen mit Wasser abdestillirt. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde darauf aus warmem Ligroïn umkrystallisirt, aus dem sie sich in langen, glänzenden Nadeln vom Aussehen von sublimirtem Phtalsäureanhydrid abscheidet. In kochendem Wasser ist sie schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in sechseitigen Täfelchen ab. Der Geschmack ist etwas brennend, wie auch Haller angiebt. Der Schmelzpunkt wurde bei 210—211° gefunden (Haller 211°). Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen ganz schwachen Camphergeruch. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur liefert sie glatt Camphersäure.

0.1844 g Sbst.: 0.4800 g CO_2, 0.1573 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 70.99, » 9.48.

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, dass die Substanz noch eine Spur Brom enthielt.

Neues Oxydationsproduct des Camphers.

Da bei der Oxydation des Camphers viel mehr Sauerstoff verbraucht wird, als zur Bildung des Campholids erforderlich ist, wurde in den Mutterlaugen nach einem höheren Oxydationsproduct gesucht. Es fand sich darin auch in der That ein durch Aether schwer ausziehbares, in Wasser leicht lösliches Product von Lactoneigenschaften. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in grossen Tafeln vom Schmp. 189—191° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$.

0.1700 g Sbst.: 0.3727 g CO_2, 0.1209 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 59.79, » 7.90.

Aceton.

Das trockne Reagens aus 25 g Persulfat wurde mit 50 g Aether übergossen, auf 10° abgekühlt und 5 g Aceton auf einmal zugegeben. Eine Färbung tritt nicht ein, die Temperatur steigt allmählich und wird durch Kühlen auf etwa 15° erhalten. Nach Zusatz von Eis wird der Aether abgehoben, mit Bicarbonat gewaschen und abdestillirt. Es hinterbleibt eine trockne weisse Krystallmasse, 4.2 g betragend, die zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Im Vacuum getrocknet, zeigt die Substanz die Zusammensetzung eines Acetonsuperoxyds, $C_3H_6O_2$.

0.1911 g Sbst.: 0.3440 g CO_2, 0.1427 g H_2O.

$C_3H_6O_2$. Ber. C 48.65. H 8.11.
Gef. » 49.09, » 8.30.

Der Körper ist mit Wasserdämpfen und sogar mit Aetherdämpfen ausserordentlich flüchtig, im Wasser sehr wenig und auch in den anderen Lösungsmitteln nicht leicht löslich. Er krystallisirt aus warmem Essigester in rechtwinkligen Prismen und besitzt den Schmp. 132—133°. Er explodirt beim Schlag und beim Reiben sehr heftig, kann aber in kleinen Mengen im Reagensrohr sublimirt werden. Gegen Reagentien ist er sehr beständig. Die Substanz besitzt also, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, die grösste Aehnlichkeit mit dem Acetonsuperoxyd, welches Wolffenstein durch Einwirkung von concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton dargestellt hat. Um zu ermitteln, ob etwa die Gegenwart des sauren schwefelsauren Kaliums einen Einfluss auf die Bildung dieses Acetonsuperoxyds habe, wurde eine 10-procentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit saurem Kaliumsulfat gesättigt und etwas Aceton hinzugefügt. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich eine beträchtliche Menge des Wolffenstein'schen Acetonsuperoxyds gebildet, welches den Schmp. 94—95° zeigte.

Die Bildung des höher schmelzenden Superoxyds beruht daher auf einer specifischen Wirkung des Caro'schen Reagens.

Oxydation des Terpineols.

5 g Terpineol wurden unter Zusatz einiger Tropfen Aether mit 50 ccm des verdünnten Reagens geschüttelt. Als das Terpineol nach ganz kurzer Zeit verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahirt. Es wurde so in reichlicher Ausbeute ein syrupöses, bei 15 mm Druck zwischen 185—190° siedendes Product erhalten, welches sich als identisch mit dem von Wallach[1]) durch Oxydation mit Permanganat erhaltenen Trioxyhexahydrocymol erwies, da es bei der Oxydation mit Chromsäure quantitativ in das von Wallach entdeckte Methylketon der Homoterpenylsäure[2]), $C_{10}H_{16}O_3$, überging. Der Schmp. lag bei 63—64° (Wallach 62—63°).

Das Reagens wirkt auf die doppelte Bindung in Terpineol daher nicht specifisch, sondern ebenso wie verdünnte kalte Permanganatlösung.

538. Eug. Bamberger: Nochmals zur Geschichte der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 21. December.)

Einige kürzlich[3]) von Hantzsch in Bezug auf die Geschichte der Diazoniumformeln gethanen Aeusserungen veranlassen mich zu folgender Erwiderung; es ist mein letztes Wort[4]) in dieser historischen Controverse.

Vor seinem Auftreten, meint Hantzsch, seien die Blomstrand'schen Formeln nicht zu allgemeiner Anerkennung gelangt. Gewiss nicht; das war aber auch nicht möglich, da H. bereits 4½ Monate nach dem Erscheinen[5]) jenes Aufsatzes, in welchem ich die Diazosalze als unzweifelhafte Ammoniumsalze erklärte, diese Auffassung zur seinigen machte und die Reihe seiner bestätigenden Experimentaluntersuchungen eröffnete.

H. Goldschmidt, fährt Hantzsch fort, hat aus seinen kryoskopischen (die völlige Ionisation der Diazosalze beweisenden) Versuchen den Schluss auf die Blomstrand'schen Formeln »einfach deshalb nicht

[1]) Ann. d. Chem. 275, 150. [2]) Ann. d. Chem. 275, 153.
[3]) Diese Berichte 32, 3135.
[4]) Vergl. meine frühere Notiz diese Berichte 32, 2043.
[5]) Diese Berichte 28, 444. H.'s erste Arbeit, worin er sich der Diazoniumtheorie anschliesst, steht in diesen Berichten 28, 1784.

gezogen, weil er nicht nothwendig gezogen werden musste«. Das mag für die Zeit der Goldschmidt'schen Versuche vielleicht zutreffend sein (worüber sich übrigens streiten lässt), es ist aber sicher nicht zutreffend für das Jahr 1895, in welchem ich (vor H's Diazoniumarbeiten) jenen Schluss thatsächlich zog, weil er unabweisbar war[1]); um diesen Schluss zu ziehen, bedurfte es wahrlich nicht der H.'schen Untersuchungen.

Bamberger hat, bemerkt Hantzsch weiter, selbst nach seiner Wiedereinführung der Blomstrand-Formeln das Diazonium für ein »unechtes und abnormes« Ammonium erklärt. Ich nannte es seiner Zeit in Bezug auf gewisse chemische Eigenschaften, »ein ganz besonderes, meinetwegen ein »unechtes« Ammonium«. Die in diesen Worten[2]) (welche übrigens eine Concession an Hrn. H. bedeuteten!) liegende Ansicht hat mich doch niemals, wie Hr. H. wohl weiss, an dem Symbol ($C_6H_5\overset{|}{N}:N$) irre gemacht. Im Gegentheil.

Hantzsch wirft mir — nun schon zum zweiten Male — vor, dass ich das Diazonium mit Zink oder Blei verglichen habe. Ich wiederhole ihm, dass mir dies niemals in den Sinn gekommen ist[3]).

Hantzsch weist ferner darauf hin, dass die frühere Diazobenzolperbromidformel $C_6H_5NBr.NBr_2$ durch ihn beseitigt und dieser Körper erst durch ihn als Diazoniumtribromid, $\overset{C_6H_5.N.Br_3}{\underset{N}{\vdots}}$, nachgewiesen sei. Er vergisst dabei nur das Eine, dass der experimentelle Nachweis von ihm erst erbracht wurde, *nachdem* das Radical ($C_6H_5N_2$) mit Bestimmtheit für ein substituirtes Ammonium ($C_6H_5\overset{|}{N}:N$) erklärt worden war; es war selbstverständlich, dass, sobald einmal die üblichen Symbole $C_6H_5N:NCl$ durch Ammoniumformeln ersetzt waren, auch dem Perbromid das gleiche Schicksal nicht erspart bleiben

[1]) H. sagte kürzlich (diese Berichte 32, 1717) in Bezug auf den Stand der Diazofrage zu jener Zeit, in welcher ich die Diazoniumformeln einführte, Folgendes: »Die Neutralität der Diazosalze könnte durch völlige Abwesenheit von Ionisation und diese wieder recht gut durch die alte Azoformel $C_6H_5.N:N.X$ erklärt werden.« Ich erwiderte ihm darauf, es müssten ihm, als er dies niederschrieb, die 1891 in seinem eigenen Züricher Institut angeführten Goldschmidt'schen Molekulargewichtsbestimmungen entfallen gewesen sein, durch welche die völlige Ionisation der Diazosalze festgestellt war. Darauf erwidert er neuerdings nichts weiter, als »die Goldschmidt'schen Arbeiten waren mir nicht, wie Bamberger meint, entfallen«. Diese Art von Zurückweisung ist mir unverständlich. Wenn er sich jener Untersuchung erinnerte, wie kann er es dann für möglich halten, dass die Neutralität der Diazosalze »auf völlige Abwesenheit von Ionisation« zurückzuführen sei?

[2]) Journ. prakt. Chem. 51, 590.

[3]) Diese Berichte 29, 456.

konnte. H.'s Untersuchung über Diazoperhaloïde, deren Ergebniss mit Sicherheit vorauszusehen war, ist also nur eine Bestätigung der vorher eingeführten Ammoniumtheorie; ein neues Moment bedeutet sie nicht.

Das Gleiche gilt für den von Hantzsch erbrachten Nachweis, dass Diazoniumcarbonat löslich ist.

Schliesslich betont Hantzsch, erst aus seiner Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums ergebe sich, dass in den Lösungen der Diazosalze das wasserfreie Radical ($C_6H_5N{:}\,N$) und nicht das hydratische $\begin{matrix} C_6H_5 \,.\, \overset{\cdot\cdot}{N} \,.\, H \\ HO \,.\, \overset{\cdot\cdot}{N} \end{matrix}$ enthalten sei. Das mag wohl sein, allein auch darin liegt kein neues Moment für die Ammoniumtheorie der Diazosalze. Dieselbe würde ebenso sicher feststehen, auch wenn jene Wanderungsgeschwindigkeit nicht bekannt wäre. H. überschätzt nach meinem Dafürhalten die rein chemische Bedeutung derartiger elektrochemischer Versuche.

Hr. Hantzsch hat — ich wiederhole es — unbestreitbare Verdienste um die Diazochemie; zu diesen rechne ich auch dasjenige, dass er durch eine Reihe bestätigender Specialuntersuchungen die Berechtigung der schon vor seinem Auftreten experimentell und theoretisch begründeten Diazoniumtheorie von Neuem erwiesen und dadurch ihrer schnelleren Einführung beim chemischen Publicum förderlich gewesen ist.

Zürich, December 1899.

539. F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und W. H. Hurtley: Notizen über einige Anilide.

(Eingegangen am 20. December.)

Im Laufe unserer Arbeit über die substituirten Stickstoff-Chloride und -Bromide (s. S. 3573) fanden wir Gelegenheit, eine Anzahl neuer Anilide darzustellen. Die vorliegende Mittheilung bringt die Beschreibung dieser und einiger anderer Anilide, welche bisher nur schwierig erhältlich waren. Wir haben dieselben entweder direct oder indirect durch Umlagerung der isomeren Stickstoff-Chloride und -Bromide dargestellt. Die acetylirten Stickstoff-Chloride und -Bromide sind so leicht zugänglich, dass es in der Regel am bequemsten ist, sie für die Bereitung der Aniline zu verwenden und die letzteren dann in die gewünschten Formyl- und Benzoyl-Derivate überzuführen.

p-Chlorformanilid (Formyl-4-chloranilin), $C_6H_4Cl.NH.CHO$,

wird am besten durch Erwärmen von Phenyl-formyl-stickstoffchlorid, $C_6H_5.NCl.CHO$, unter Wasser dargestellt; die Umwandlung tritt dann unverzüglich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung ein und es hinterbleibt das *p*-Chlorformanilid als etwas bräunliche, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden kann. Die sich aus diesem Solvens abscheidenden, kleinen, weissen Platten schmelzen bei 102°.

0.1976 g Sbst.: 0.1824 g AgCl.

C_7H_6ONCl. Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 22.82.

2.4-Dichlorformanilid, $C_6H_3Cl_2.NH.CHO$,

kann leicht aus *p*-Chlorphenyl-formyl-stickstoffchlorid, $C_6H_4Cl.NCl.CHO$, erhalten werden, doch ist es noch besser, 2 Theile 2.4-Dichloranilin mit 1 Theil 90-procentiger Ameisensäure 1 Stunde auf dem Wasserbade zu erhitzen und das Product aus Alkohol umzukrystallisiren. Man erhält es so in Gestalt langer, weisser Nadeln vom Schmp. 154°.

0.2036 g Sbst.: 0.3070 g AgCl.

$C_7H_5ONCl_2$. Ber. Cl 37.31. Gef. Cl 37.28.

2.4.6-Trichlorformanilid, $C_6H_2Cl_3.NH.CHO$,

stellt man am besten durch Erhitzen von 2.4.6-Trichloranilin mit überschüssiger, wasserfreier Ameisensäure dar, indem man das Gemisch 60—70 Stunden im gelinden Sieden erhält. Lange, weisse Nadeln aus Alkohol oder Chloroform, welche bei 180° schmelzen.

0.1406 g Sbst.: 0.2701 g AgCl.

$C_7H_4ONCl_3$. Ber. Cl 47.39. Gef. Cl 47.50.

2.4.6-Trichloracetanilid, $C_6H_2Cl_3.NH.CO.CH_3$,

lässt sich nur schwierig durch Acetyliren des 2.4.6-Trichloranilins bereiten und kann durch directe Chlorirung des Acetanilids überhaupt nicht dargestellt werden; es ist dagegen leicht erhältlich durch Behandeln von in heisser Essigsäure gelöstem Acetanilid mit der berechneten Menge Hypochloritlösung bei 60° und 2-stündiges Erhitzen des so gewonnenen 2.4-Dichlorphenyl-acetyl-stickstoffchlorids, $C_6H_3Cl_2.NCl.COCH_3$, mit etwas Eisessig im Rohr auf 130°. Hierbei verflüssigt sich das Stickstoffchlorid und geht in die bei 204° schmelzenden Krystalle des 2.4.6-Trichloracetanilids über.

2.4-Dichlorbenzanilid, $C_6H_3Cl_2.NH.COC_6H_5$,

ist aus Benzanilid leicht darstellbar, indem man die berechnete Menge gesättigter Hypochloritlösung zu einer Lösung von Benzanilid in Eisessig fügt und die Temperatur auf 80° erhält; hierbei lagern sich die

beiden intermediär entstehenden Stickstoffchloride in ihre Isomeren um. 2.4-Dichlorbenzanilid krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln und aus Essigsäure in dicken, weissen Prismen vom Schmp. 115°.

0.1240 g Sbst.: 0.1331 g AgCl.

$C_{13}H_9ONCl_2$. Ber. Cl 26.65. Gef. Cl 26.61.

2.4.6-Trichlorbenzanilid, $C_6H_2Cl_3 . NH . COC_6H_5$.

Erhitzt man 2.4.6-Trichloranilin mit überschüssigem Benzylchlorid mehrere Stunden in einem offenen Gefäss auf dem Wasserbad, so entweicht der Chlorwasserstoff in dem Maasse, wie er sich bildet, und einer Hydrolyse des Anilids wird vorgebeugt. Das Reactionsproduct wäscht man mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt es aus Alkohol um; hierbei scheiden sich glitzernde, weisse Nadeln vom Schmp. 174° ab.

0.2331 g Sbst.: 0.3310 g AgCl.

$C_{13}H_8ONCl_3$. Ber. Cl 35.39. Ber. Cl 35.11.

2.4-Dibromformanilid, $C_6H_3Br_2 . NH . CHO$,

wurde durch 20—30-stündiges Erhitzen von 2.4-Dibromanilin mit überschüssiger 90-procentiger Ameisensäure bis zu gelindem Sieden dargestellt; es krystallisirt aus Alkohol oder Chloroform in langen, glitzernden, weissen Nadeln vom Schmp. 145°.

0.1723 g Sbst.: 0.2313 g AgBr.

$C_7H_5ONBr_2$. Ber. Br 57.35. Gef. Br 57.12.

2.4.6-Tribromformanilid, $C_6H_2Br_3 . NH . CHO$,

entsteht bei 20—30-stündigem gelindem Kochen von 2.4.6-Tribromanilin mit überschüssiger 90-procentiger Ameisensäure und krystallisirt aus Alkohol in sehr langen, weissen Nadeln vom Schmp. 221.5°.

0.1657 g Sbst.: 0.2601 g AgBr.

$C_7H_4BrONBr_3$. Ber. Br 67.04. Gef. Br 66.80.

2.4-Dibromacetanilid, $C_6H_3Br_2 . NH . COCH_3$,

bildet sich durch directe Bromirung nur sehr schwierig, und zwar gemischt mit *p*-Bromacetanilid, 2.4.6-Tribromacetanilid und den entsprechenden Anilinen; es ist jedoch leicht darstellbar, wenn man die berechnete Menge in Kaliumbicarbonatlösung aufgenommenen Broms bei gewöhnlicher Temperatur zu in Kaliumbicarbonatlösung suspendirtem Acetanilid fügt und dann das sich hierbei ausscheidende *p*-Bromphenylacetyl-stickstoffbromid, $C_6H_4Br . NBr . COCH_3$, eine Stunde auf 100° unter einer kleinen Quantität Wasser erhitzt. Unter dem kochenden Wasser schmilzt das Stickstoffbromid zu einem röthlichen Oel, welches langsam erstarrt. Reines Dibromacetanilid scheidet sich aus Alkohol in grossen, weissen Prismen vom Schmp. 146° ab.

2.4.6-Tribromacetanilid, $C_6H_2Br_3.NH.COCH_3$.

Diese Substanz bildet sich in nur geringer Ausbeute und vermischt mit 2.4.6-Tribromanilin, wenn man Acetanilid in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom erhitzt; dagegen entsteht es leicht, wenn man in einer Lösung von Kaliumbicarbonat suspendirtes 2.4-Dibromacetanilid mit der berechneten Menge Brom in Kaliumbicarbonatlösung behandelt und das resultirende 2.4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromid, $C_6H_3Br_2.NBr.COCH_3$, mehrere Stunden unter Wasser auf 100° erhitzt.

1-Chlor-2-formnaphtalid, $C_{10}H_6Cl.NH.CHO$,

scheidet sich in reinem Zustand als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man die berechnete Menge Hypochlorit zu einer Lösung von Formyl-β-naphtylamin in kalter Ameisensäure oder Essigsäure fügt; es krystallisirt aus Benzol in langen Prismen, welche bei 136° schmelzen.

0.2130 g Sbst.: 0.1478 g AgCl.

$C_{11}H_8ONCl$. Ber. Cl 17.24. Gef. Cl 17.18.

1-Chlor-2-formnaphtalid kann sehr bequem in ähnlicher Weise hergestellt werden.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomew's Hospital und College. London.

540. Emil Fischer: Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-activen Componenten. II.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. December.)

Wie in der ersten Mittheilung[1]) schon kurz erwähnt wurde, lässt sich aus dem von Erlenmeyer und Halsey[2]) synthetisch bereiteten Benzoyltyrosin mit Hülfe des Brucinsalzes eine optisch-active Verbindung gewinnen, welche 30° niedriger schmilzt und in alkalischer Lösung ziemlich stark nach rechts dreht. Die nähere Untersuchung derselben hat ergeben, dass sie das Derivat des natürlichen, aus Caseïn, Conglutin und anderen Eiweisskörpern entstehenden Tyrosins ist, welches man wegen der Linksdrehung der sauren oder alkalischen Lösung wohl als die *l*-Verbindung bezeichnen darf. Sie wird nämlich durch 10-procentige Salzsäure bei 100° glatt in Benzoësäure und diese Base gespalten. Dementsprechend nenne ich sie Benzoyl-*l*-tyrosin und das inactive synthetische Product, welches wegen des höheren

[1]) Diese Berichte 32, 2451. [2]) Ann. d. Chem. 307, 138.

Schmelzpunktes als echter Racemkörper zu betrachten ist, *r*-Benzoyltyrosin.

Die Gewinnung des optischen Antipoden hat grössere Schwierigkeiten gemacht. Sie ist aber schliesslich durch Krystallisation des Cinchoninsalzes gelungen, und durch Spaltung mit Salzsäure wurde daraus auch das bisher in reinem Zustande unbekannte *d*-Tyrosin erhalten.

Die Synthese des racemischen Tyrosins ist schon vor 16 Jahren von Erlenmeyer sen. und Lipp[1]) mit Hülfe des *p*-Nitrophenylalanins ausgeführt worden. Ein zweites, davon ganz verschiedenes Verfahren verdanken wir den interessanten Versuchen von Erlenmeyer jun.[2]), welche im Nachfolgenden noch genauer besprochen werden.

Durch die eben erwähnten Resultate ist nun auch die totale Synthese der beiden optisch-activen Tyrosine verwirklicht.

Darstellung des racemischen Benzoyltyrosins.

Bei der Reduction der *p*-Oxy-*α*-benzoylamidozimmtsäure erhielten Erlenmeyer jun. und Halsey[3]) nur 10—15 pCt. Benzoyltyrosin. Für die Ausführung der später beschriebenen Versuche war es daher nöthig, das Verfahren zu verbessern. Das ist gelungen durch Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der Reduction mit Natriumamalgam, ferner durch die Zerstörung der unveränderten *p*-Oxybenzoylamidozimmtsäure mit Alkali, welche Erlenmeyer bei der Bereitung des Phenylalanins schon benutzt hat, und endlich durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Eisessig, wobei die harzigen Producte in Lösung bleiben. Die Ausbeute an krystallinischem Benzoyltyrosin konnte so auf 65—70 pCt. der Theorie gesteigert werden.

Man suspendirt 50 g *p*-Oxy-*α*-benzoylamidozimmtsäure, welche nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Halsey aus Hippursäure und *p*-Oxybenzaldehyd leicht bereitet werden kann, in 500 ccm Wasser und fügt bei Zimmertemperatur, ohne zu kühlen, unter kräftigem Schütteln 500 g 2-procentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen zu, sodass die Operation etwa $^3/_4$ Stunden dauert. Das Amalgam wird rasch verbraucht und der Wasserstoff vollständig fixirt. Die Säure geht bald in Lösung, die Temperatur steigt auf etwa 35° und die Flüssigkeit wird anfangs braun, zum Schluss aber wieder hellgelb. Man giesst dann vom Quecksilber ab, fügt 100 ccm 33-procentiger Natronlauge zu und kocht etwa 45 Minuten, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dadurch wird die nicht reducirte Säure zerstört. Zu der abgekühlten Flüssigkeit fügt man noch etwa 400 ccm Wasser und

[1]) Ann. d. Chem. 219, 170. [2]) Ann. d. Chem. 307, 138.
[3]) Ann. d. Chem. 307, 141.

dann unter weiterer Abkühlung überschüssige Salzsäure, wobei eine dicke, harzige, gelbrothe Masse ausfällt. Bei abermaliger Abkühlung wird dieselbe hart, und bei längerem Stehen der Mutterlauge bei 0° krystallisirt noch eine ziemlich erhebliche Menge von weissen Blättchen. Wird die auf der Pumpe filtrirte und scharf abgesogene Masse in 80 ccm kochendem Eisessig gelöst, so fällt beim Erkalten das Benzoyltyrosin als dicker Brei von feinen Nädelchen aus, welche durch scharfes Absaugen und Abpressen, ferner durch Auswaschen mit wenig kaltem Eisessig und später mit Aether fast farblos werden. Die Ausbeute an diesem schon ziemlich reinen Product betrug 65—70 pCt. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in der 100-fachen Menge siedendem Wasser gelöst, wobei ein geringer Rückstand bleibt, und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das Benzoyltyrosin beim 24-stündigen Stehen im Eisschrank zum grössten Theil in weissen, zu Kugeln vereinigten Nädelchen ab, deren Menge etwa 50 pCt. der angewandten *p*-Oxybenzoylamidozimmtsäure beträgt. Das Präparat schmilzt bei 191—193° (corr. 195—197°), während Erlenmeyer und Halsey 182° gefunden haben.

Es macht äusserlich den Eindruck einer homogenen Substanz; aber bei der Spaltung mit Brucin wurde doch eine Beobachtung gemacht, welche es möglich erscheinen lässt, dass ihm eine kleine Menge einer isomeren Verbindung beigemengt ist.

Für die Umwandlung in Tyrosin haben Erlenmeyer und Halsey das Benzoylderivat mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt. Glatter geht die Reaction, wenn man die Substanz mit der 60-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure 4 Stunden am Rückflusskühler kocht. Sie geht dabei nach etwa ½ Stunde in Lösung und diese färbt sich im Laufe der Operation schwach gelbroth. Schliesslich wird auf 0° abgekühlt, die ausgeschiedene Benzoësäure abfiltrirt und die Mutterlauge verdampft. Gegen Schluss des Eindampfens beginnt die Krystallisation des salzsauren Tyrosins. Verdünnt man jetzt mit Wasser und fügt soviel Natriumacetat hinzu, dass die Salzsäure gebunden wird, so fällt, zumal beim Abkühlen, das *r*-Tyrosin fast vollständig in glänzenden, gelblich gefärbten Blättchen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, denn sie betrug 3.1 g aus 5 g Benzoylkörper. Zur Reinigung wurden diese 3.1 g in 1100 ccm kochendem Wasser gelöst und durch Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat fällt dann das *r*-Tyrosin beim Abkühlen in farblosen, kurzen, ziemlich dicken, häufig sternförmig gruppirten Nädelchen aus, welche von den langen, biegsamen, seidenglänzenden Fäden des activen Tyrosins schon äusserlich zu unterscheiden sind.

Erlenmeyer und Lipp [1]) geben an, dass das künstliche Tyrosin ebenso, wie das natürliche, sich zwischen 290 und 295° unter lebhafter

[1]) Ann. d. Chem. 219, 170.

Gasentwickelung zersetzt. Das trifft in der That bei langsamem Erhitzen zu. Erwärmt man dagegen schnell, wie es bei solchen zersetzlichen Stoffen rathsam ist, so tritt die Erscheinung beim natürlichen Tyrosin erst zwischen 310 und 314° (corr. 314 und 318°) und bei der racemischen Verbindung 2—3° höher ein.

Abgesehen von der optischen Inactivität unterscheidet sich das r-Tyrosin von den beiden activen Formen durch die geringere Löslichkeit des Hydrochlorats in starker Salzsäure. Löst man z. B. die Base in der 20-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.1, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrochlorat ziemlich bald und zum grösseren Theil in Nadeln aus, während unter den gleichen Bedingungen die activen Formen gelöst bleiben. Man kann dies Verhalten sogar benutzen, um aus einem Gemisch bei weitem den grössten Theil der racemischen Base zu entfernen, indem man in der angegebenen Menge Salzsäure löst und dann längere Zeit bei 0° stehen lässt.

Spaltung des racemischen Benzoyltyrosins in die activen Componenten.

20 g fein gepulvertes, umkrystallisirtes r-Benzoyltyrosin werden mit 33 g Brucin in 2 L siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit rasch, und nach 15-stündigem Stehen ist ein gelblicher, zäher Syrup in reichlicher Menge abgesetzt. In der abgegossenen Mutterlauge beginnt dann nach einiger Zeit, zumal beim häufigen Reiben oder Impfen, die Krystallisation des Brucinsalzes und wird durch häufiges Umschütteln so beschleunigt, dass nach weiteren 12 Stunden der grösste Theil der einen Modification abgeschieden ist. Man filtrirt jetzt die Krystalle, löst den ersten Syrup durch Erhitzen mit der Mutterlauge auf dem Wasserbade und erhält beim längeren Stehen der erkalteten Flüssigkeit eine zweite Krystallisation. Die Wiederholung der Operation giebt dann noch eine dritte, aber recht geringe Krystallisation. Die Gesammtausbeute an krystallisirtem Brucinsalz betrug ebensoviel, wie die Menge des angewandten Benzoyltyrosins. Zur Reinigung wird das Salz in der 40-fachen Menge kochendem Wasser gelöst, wobei es zuerst schmilzt. Das beim Erkalten ausfallende Oel verwandelt sich nach kurzer Zeit in Krystalle, welche durch abermalige Krystallisation aus derselben Menge Wasser in glänzenden, vierkantigen Täfelchen, deren Ecken häufig schief abgeschnitten sind, erhalten werden. Seine Menge geht dabei auf $^2/_3$ des krystallisirten Rohproducts zurück. Beim weiteren Umkrystallisiren des Salzes ändert sich weder die Krystallform noch das Drehungsvermögen des daraus abgeschiedenen Benzoyltyrosins, sodass man das Salz schon nach 2-maliger Krystallisation aus Wasser als rein ansehen darf. Es wurde nicht analysirt.

Zur Umwandlung in Benzoyltyrosin löst man 10 g des reinen Salzes in 450 ccm kochendem Wasser, fügt 30 ccm Normalkalilauge zu, kühlt auf 0° ab, filtrirt nach 1-stündigem Stehen das auskrystallisirte Brucin ab und versetzt die Mutterlauge mit 45 ccm Normalsalzsäure.

Beim Verdampfen der Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck auf etwa 15 ccm fällt das Benzoyltyrosin zuerst als harzige, farblose Masse aus, welche sich aber nach einiger Zeit schon während des Eindampfens in Krystalle verwandelt. Dieselben werden nach völligem Erkalten abfiltrirt, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, in etwa 80 ccm siedendem Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle behandelt und das Filtrat mit ein Paar Tropfen Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich das active Benzoyltyrosin zuerst in Oeltropfen ab, welche aber beim längeren Stehen zu schönen glänzenden Blättern oder Tafeln erstarren. Da diese Verbindung dem natürlichen *l*-Tyrosin entspricht, so ist sie als

Benzoyl-*l*-tyrosin

zu bezeichnen. Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Product betrug nach obigem Verfahren 22 pCt. des Racemkörpers, mithin 44 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.2008 g Sbst.: 0.4952 g CO_2, 0.0959 g H_2O.

0.2061 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{16}H_{15}NO_4$. Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.90.
Gef. » 67.25, » 5.30, » 4.94.

Die Verbindung schmilzt bei 162—163° (corr. 165—166°), mithin 30° niedriger, als der Racemkörper. Sie ist auch in heissem Wasser erheblich leichter löslich als jener.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens diente eine wässrige Lösung, welche die für 1 Molekül berechnete Menge Kaliumhydroxyd enthielt. Das Drehungsvermögen ändert sich etwas mit der Concentration.

	I	II
Gesammtgewicht der Lösung	11.5477 g,	11.8693 g,
Gewicht des Benzoyltyrosins .	0.928 g,	0.607 g,
Gehalt an Alkali	3.4 ccm,	2.3 ccm Normalkalilauge,
specifisches Gewicht	1.0343,	1.0211,
Drehung bei 20° im 2 dm-Rohr	3.20°,	1.91°.

Mithin $[\alpha]_D^{20°} = +19.25°$ in 8-procentiger alkalischer Lösung und $[\alpha]_D^{20°} = +18.29°$ in 5-procentiger alkalischer Lösung.

Künstliches *l*-Tyrosin.

Beim vierstündigen Erhitzen des Benzoyl-*l*-tyrosins mit der 20-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 auf 100° findet eine vollständige Abspaltung des Benzoyls statt, aber gleichzeitig wird ein

erheblicher Theil, d. h. fast die Hälfte des Tyrosins, racemisirt. Auch bei Anwendung von 20-procentiger Salzsäure wurde eine solche Racemisirung, allerdings in viel schwächerem Maasse, beobachtet. Dagegen gab eine 10-procentige Salzsäure gute Resultate.

Dementsprechend wird 1 g des gepulverten Benzoyl-*l*-tyrosins mit 40 ccm 10-procentiger Salzsäure im verschlossenen Gefäss 8 Stunden auf 100° erhitzt. Im Anfang ist es nöthig, öfter umzuschütteln, um die Substanz zu lösen. Schliesslich wird die abgekühlte Flüssigkeit zur Entfernung der Benzoësäure ausgeäthert, dann unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand von salzsaurem Salz mit Natriumacetat völlig zersetzt, und das abfiltrirte Tyrosin aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das so erhaltene Präparat zeigte genau die äussere Form des activen Tyrosins, d. h. es schied sich aus Wasser in ganz langen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln ab.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens diente die salzsaure Lösung, und zwar zunächst die Lösung in 21-procentiger Salzsäure, auf welche sich auch die meisten früheren Angaben über das optische Verhalten des natürlichen Tyrosins beziehen. Eine Lösung in Salzsäure von 21 pCt., welche 3.94 pCt. Base enthielt und das spec. Gewicht 1.116 hatte, drehte bei 20° das Natriumlicht im 2 dm-Rohr 0.76° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -8.64.$$

Für natürliches Tyrosin wurde bei gleicher Concentration

von Mauthner[1]) $[\alpha]_D^{16} = -7.98°$,

von Landolt[2]) $[\alpha]_D^{20} = -8.07°$,

von Schulze und Bosshard[3]) $[\alpha]_D = -8.48°$

gefunden.

Wie man sieht, sind die Differenzen recht gering, und diejenigen zwischen den Bestimmungen von Schulze und Bosshard und den meinigen liegen sogar innerhalb der Beobachtungsfehler. Dass Mauthner und Landolt geringere Werthe gefunden haben, erklärt sich vielleicht durch die geringere Reinheit der von ihnen benutzten Basen. Ich halte es aber auch für möglich, dass dem Tyrosin, welches aus Eiweisskörpern durch Spaltung mit starker Salzsäure, die man in der Regel für diesen Zweck verwendet, gewonnen ist, eine wechselnde Menge racemischer Base beigemischt ist; denn ein Präparat, welches aus reinem Benzoyl-*l*-tyrosin mit 20-procentiger Salzsäure bei 100° dargestellt war, zeigte unter obigen Bedingungen

$$[\alpha]_D^{20} = -7.4°,$$

[1]) Monatsh. f. Chemie 3 (1882), 345. [2]) Diese Berichte 17, 2838.
[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 9, 98.

und obschon das Product sonst ganz dem activen Tyrosin glich, enthielt es also offenbar schon eine erhebliche Menge von Racemkörpern.

Bei geringerer Concentration der Salzsäure wächst das Drehungsvermögen des Tyrosins ziemlich stark, wie schon Schulze und Bosshard bei ihrem Präparat beobachteten; denn sie fanden für eine Lösung von 1 g Base in 20 ccm 4-procentiger Salzsäure

$$[\alpha]_D = -15.6^0.$$

Das synthetische *l*-Tyrosin gab allerdings einen anderen Werth. Eine Lösung in 4-procentiger Salzsäure, welche 4.68 pCt. Tyrosin enthielt und das spec. Gewicht 1.034 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 1.28° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -13.2^0.$$

Ich habe deshalb zum Vergleich die Bestimmung mit natürlichem Tyrosin, welches aus Caseïn durch fünfstündiges Kochen mit 20-procentiger Salzsäure dargestellt war, wiederholt und unter den gleichen Bedingungen gefunden

$$[\alpha]_D^{20} = -12.56^0.$$

Also auch hier ist das Drehungsvermögen des natürlichen Productes etwas geringer.

Die stärkere Abweichung der Zahl von Schulze und Bosshard kann ich mir deshalb nicht erklären.

Benzoyl-*d*-tyrosin.

Wie schon erwähnt, lässt sich die Verbindung aus dem Racemkörper durch das Cinchoninsalz gewinnen.

Löst man 1 g Benzoyltyrosin und 1 g Cinchonin in 150 ccm heissem Wasser, so scheidet sich nach dem Erkalten zunächst ein Syrup ab, der wenig Neigung zur Krystallisation hat. Aber beim mehrwöchentlichen Stehen erfolgt die Krystallisation, und wenn man einmal im Besitz der Krystalle ist, so wird die Gewinnung grösserer Quantitäten sehr einfach. Man löst dann 20 g des *r*-Benzoyltyrosins mit 20.6 g Cinchonin in 3 L kochendem Wasser und trägt in die nur wenig abgekühlte Lösung eine Probe des krystallisirten Salzes ein. Bei fortschreitender Abkühlung erfolgt dann sogleich die Abscheidung des Salzes in farblosen, ziemlich breiten Nadeln und ist nach 24 Stunden beendet. Zur völligen Reinigung wird dasselbe einmal aus 2 L, dann noch zweimal aus je 1½ L heissem Wasser umkrystallisirt und schliesslich in derselben Weise zerlegt, wie es oben für das Brucinsalz des Benzoyl-*l*-tyrosins beschrieben wurde. Die Ausbeute an Benzoyl-*d*-tyrosin ist eben so gross wie dort, sie betrug 42 pCt. der Theorie.

Die Substanz schmolz glatt bei 162° (corr. bei 165.5°). Die specifische Drehung wurde ebenfalls in alkalischer Lösung, unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie bei der *l*-Verbindung, bestimmt.

Eine Lösung von 7.716 pCt. und dem spec. Gewicht 1.048 drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 3.17° nach links. Mithin in alkalischer Lösung

$$[\alpha]_{20}^{D} = -19.59°,$$

während für die *l*-Verbindung + 19.25° gefunden wurde.

d-Tyrosin.

Die Darstellung der Base aus dem Benzoylderivat geschah in der gleichen Weise wie bei dem optischen Antipoden. Sie schmolz unter Zersetzung, gerade so wie das Isomere, und gab nach dem Trocknen bei 100° folgende Zahlen:

0.2007 g Sbst.: 0.4378 g CO_2, 0.1117 g H_2O.

$C_9H_{11}NO_3$. Ber. C 59.66, H 6.07.

Gef. » 59.49, » 6.18.

Für die optische Bestimmung diente wiederum eine Lösung in Salzsäure von 21 pCt.

Sie enthielt 4.6071 pCt. Tyrosin, hatte das spec. Gewicht 1.1175 und drehte bei 20° im 2 dm-Rohr das Natriumlicht 0.89° nach links. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_{D}^{20} = +8.64°.$$

Ueber rechtsdrehendes Tyrosin liegt bisher nur eine recht unvollkommene Angabe vor. E. v. Lippmann fand in den bleichen Schösslingen der Zuckerrüben eine Base, welche er für Tyrosin erklärte, deren Lösung in 25-procentiger Salzsäure aber nur

$$[\alpha]_{D} = +6.85°$$ zeigte.

Ob das Product durch die Analyse, durch Schmelzpunkt und Löslichkeit mit dem gewöhnlichen Tyrosin verglichen wurde, ist nicht erwähnt. Es bleibt also zweifelhaft, ob von Lippmann wirklich den optischen Antipoden des *l*-Tyrosins unter Händen hatte.

Bevor die Spaltung mit Cinchonin aufgefunden war, wurde der Versuch gemacht, das *d*-Tyrosin aus den Mutterlaugen zu gewinnen, welche bei der Spaltung des *r*-Benzoyltyrosins resultirten. Dieselben wurden zunächst in der oben beschriebenen Weise von Brucin befreit und die Benzoylverbindungen durch Eindampfen der Lösung isolirt.

Da aus dem Gemisch das Benzoyl-*d*-tyrosin durch Krystallisation nicht in reinem Zustande zu isoliren war, so wurde das Rohproduct durch Kochen mit der 60-fachen Menge 10-procentiger Salzsäure zerlegt und das Tyrosin ebenfalls in der vorher beschriebenen Art isolirt. Zur Abscheidung des Racemkörpers diente dann das schwer lösliche Hydrochlorat. Zu dem Zweck wurde die rohe Base in der 20-fachen

Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.1 warm gelöst und die Flüssigkeit 12 Stunden bei 0° gehalten, wobei sich eine reichliche Menge des racemischen Tyrosinhydrochlorats in Nadeln ausschied. Die aus der Mutterlauge durch Verdampfen und Behandeln mit Natriumacetat isolirte Base wurde dann mehrmals aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Wenn man hierbei die Krystallisation durch rasches Abkühlen bewerkstelligt und schnell filtrirt, so lässt sich der Rest des Racemkörpers, wie es scheint, vollständig entfernen. Das so isolirte *d*-Tyrosin zeigt in der Krystallform, dem Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung ($C_9H_{11}NO_3$. Ber. C 59.66, H 6.07. Gef. C 59.46, H 6.21) völlige Uebereinstimmung mit der reinen activen Base; aber das Drehungsvermögen war wesentlich grösser. Denn eine Lösung des Products in 21-procentiger Salzsäure zeigte ungefähr

$$[\alpha]_D^{20} = + 11.6^0,$$

während eine Lösung in 4-procentiger Salzsäure ungefähr

$$[\alpha]_D^{20} = + 16.4^0$$

ergab.

Ich bin nicht in der Lage, den Grund dieser auffälligen Erscheinung angeben zu können, halte es aber für möglich, dass die stärkere Drehung von einer sehr ähnlichen, isomeren Substanz herrührt, deren Benzoylverbindung schon dem angewandten *r*-Benzoyltyrosin beigemengt sein könnte.

Nach den bisherigen Resultaten ist die Spaltung der Amidosäuren in die optisch-activen Componenten mit Hülfe der Benzoylverbindungen eine ziemlich allgemein anwendbare Methode, welche ich noch in verschiedenen anderen Fällen benutzen will. So kann ich jetzt schon anführen, dass es auch gelungen ist, aus dem von Erlenmeyer dargestellten Benzoylphenylalanin[1]) mit Hülfe des Cinchoninsalzes ein optisch-actives Isomeres zu gewinnen, welches bei 142—143° (n. corr.) schmilzt und in Alkali gelöst ziemlich stark nach links dreht.

Bei den vorstehenden Versuchen habe ich mich der eifrigen und geschickten Hülfe des Hrn. Dr. Fritz Lehmann erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

[1]) Ann. d. Chem. 275, 18.

541. Albert Baur-Thurgau und A. Bischler: Ueber Aldehyd-Moschus.

(Eingegangen am 15. December.)

Wie in diesen Berichten 31, 1346 angegeben, liefert die Butylxylylglyoxylsäure nach der Methode von Bouveault in guter Ausbeute den entsprechenden Aldehyd, $(C_4H_9)(CH_3)_2C_6H_2.CHO$. Man erhitzt gleiche Theile Glyoxylsäure mit Paratoluidin während einiger Stunden auf 160—170°, giebt die Schmelze in 8 Theile Schwefelsäure von 50 pCt. und kocht während 2 Stunden am Rückflusskühler. Der Aldehyd wird mit Wasserdampf abgetrieben und ist sofort rein, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, aus Aether in grossen Tafeln vom Schmp. 60°, schwach aromatisch riechend.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.10, H 9.21.
Gef. » 81.74, » 9.70.

Derselbe kann noch in der Weise dargestellt werden, dass man die Butylxylylglyoxylsäure auf 220—280° so lange erhitzt, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Abtreiben mit Wasserdampf ergiebt den Aldehyd in ziemlich guter Ausbeute.

Dessen Oxim wird leicht durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda erhalten; weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 97—98°.

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. N 6.86. Gef. 7.09.

Die Nitrirung des Aldehyds verläuft glatt bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure bei 0°.

Ein Theil Aldehyd, in 10 Theile Salpetersäure von 95 pCt. eingetragen, liefert ein Mononitroproduct; schwach gelbe, geruchlose Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 66°.

$C_{13}H_{17}NO_3$. Ber. N 5.95. Gef. N 6.02.

Bei Anwendung von 100-proc. Salpetersäure erhält man hingegen das Dinitroproduct, den Aldehyd-Moschus[1]). Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, aus Ligroïn in tafelförmigen, schwach gelben Krystallen vom Schmp. 112°.

$C_{13}H_{16}N_2O_5$. Ber. N 10.00, C 55.71, H 5.71.
Gef. » 10.01, » 55.94, » 5.99.

Aldehyd-Moschus bildet zwei Oxime, welche durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol getrennt werden können; das in Alkohol etwas leichter lösliche schmilzt bei 138—139° und bildet ein schwach lichtempfindliches, kleinkrystallinisches Pulver.

$C_{13}H_{17}N_3O_5$. Ber. N 14.23. Gef. N 14.47.

[1]) D. R.-P. No. 94019 der Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse.

Das zweite Oxim ist etwas schwerer löslich in Alkohol und bildet sehr lichtempfindliche, weisse, blättchenförmige Krystalle vom Schmp. 171°. Gef. N 14.31. Beide Oxime sind geruchlos.

Aldehyd-Moschus geht leicht Condensationen ein, z. B. bildet sich bei Gegenwart von Natrium-Methylat mit Nitromethan ein Product vom Schmp. 206°.

$C_{14}H_{17}N_3O_6$. Ber. N 13.00. Gef. N 13.00.

Phosphorpentachlorid wirkt nicht ein.

Die Lösung, in Acetanhydrid mit einem Tropfen Schwefelsäure zersetzt, giebt das gesuchte Diacetylproduct. Schmp. 147°.

$C_{17}H_{20}N_2O_8$. Ber. N 7.90, C 57.62, H 7.54.
Gef. » 7.98, » 58.09, » 7.67.

Der Butylxylylaldehyd selbst bildet ebenfalls ein Diacetylproduct vom Schmp. 87°, das sich leicht nitriren lässt und dabei das vorerwähnte Nitroproduct vom Schmp. 147° bildet. Aus dem weiteren Verhalten desselben ist noch erwähnenswerth, dass er weder nach Perkin, noch nach Knoevenagel Zimmtsäurederivate bildet. Phosphorpentachlorid giebt damit ein gelbes Product von complicirter Zusammensetzung. Was die Darstellung des Aldehyds nach Bouveault anbetrifft, so ist es von Vortheil, Paratoluidin zu verwenden. Anilin liefert geringe Ausbeuten an Aldehyd und grosse Mengen von basischen Nebenproducten, die wahrscheinlich Diamidotriphenylmethanderivate sind. Bei Anwendung von Paratoluidin beträgt die Ausbeute etwa 50 pCt. der Theorie und als Nebenproduct bildet sich ein braunes Harz, aus welchem sich schliesslich mittels Alkohol ein schöner Körper in derben, schwach gelblichen Krystallen erhalten liess, der die Zusammensetzung $C_{26}H_{36}O$ hat.

Ber. C 85.71, H 9.88.
Gef. » 85.83, » 9.91.

Die Bildung dieses Körpers kann man sich so erklären, dass man eine Umwandlung des Aldehyds zu Alkohol annimmt, worauf Condensation zu einem Product von der Formel: BX.CH:C(OH).BX erfolgte, worin BX = Butylxylyl. Bei dieser Umwandlung musste sich auch die bekannte Butylxylylcarbonsäure vom Schmp. 168° (diese Berichte 31, 1346) bilden, welche zu isoliren jedoch versäumt wurde.

Mülhausen i. E., December 1899.

542. A. Hugershoff: Ueber Acylderivate der aromatischen Thioharnstoffe; Isomerie und Constitution derselben.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. December 1899.)

Gelegentlich der Darstellung von Senfölen nach der Methode von E. A. Werner [1]) durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf Thioharnstoffe machte ich die Beobachtung einer Umsetzung, die man nach den Angaben von Werner nicht vermuthen konnte.

Werner hatte die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thioharnstoffe studirt in der Absicht, Acetylderivate derselben darzustellen, kam aber bei seinen Versuchen zu dem Resultat, dass mit Ausnahme eines einzigen (Dibenzylthioharnstoff) sämmtliche von ihm untersuchte Thioharnstoffe durch Essigsäureanhydrid Spaltung in die entsprechenden Senföle und in die Acetylverbindungen der Amine erleiden. Werner hat seine Versuche in der Weise angestellt, dass er die Thioharnstoffe mit Essigsäureanhydrid fünf Minuten lang auf den Siedepunkt des Letzteren erwärmte. Später hat er Essigsäureanhydrid sogar einige Stunden lang bei Wasserbadtemperatur einwirken lassen. In beiden Fällen jedoch waren die Reactionsproducte die gleichen, nämlich Senföl und acetylirtes Amin.

Bei der Wiederholung dieser Versuche erhielt auch ich, so lange ich unter denselben Bedingungen wie Werner arbeitete, dasselbe Resultat. Als ich jedoch die Versuchsbedingungen in der Weise abänderte, dass ich den Thioharnstoff durch Erhitzen im Wasserbade auf etwa 80° in Essigsäureanhydrid löste und diese Lösung einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess, erhielt ich in zum Theil glatter Reaction die Monoacetylverbindungen der Thioharnstoffe. Ebenso wie Essigsäureanhydrid verhalten sich auch Propionsäure- und Isovaleriansäure-Anhydrid gegen Thioharnstoffe. Sowohl Propionyl- als auch Isovaleryl-Derivate wurden dargestellt.

Beim Vergleich dieser Acylderivate mit ihren Muttersubstanzen zeigten dieselben in ihrem Verhalten gegen Quecksilberoxyd und gegen Alkalihydroxyde eine grosse Verschiedenheit.

Es ist bekannt, dass die Thioharnstoffe in alkoholischer Lösung durch Quecksilberoxyd leicht entschwefelt werden und in die entsprechenden Harnstoffe übergehen. Anders verläuft die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Acylverbindungen derselben. Es tritt keine Entschwefelung ein, sondern Quecksilberoxyd wird gelöst und nach kurzer Zeit fallen die schwerlöslichen Quecksilbersalze der betreffenden Acylverbindungen aus.

[1]) E. A. Werner, Chem. Soc. 1891, 896.

Weiter ist zur Charakteristik der Thioharnstoffe angegeben, dass dieselben, wie Rathke [1]) beobachtet hat, in Natronlauge löslich sind. Diese Löslichkeit ist nun aber, wie bereits Liebermann [2]) bemerkt hat, sehr gering. Bei einem Versuche fand auch ich, dass ein grosser Ueberschuss an Natriumhydroxyd hierzu nothwendig ist, dass man daher unmöglich von einer Salzbildung resp. dem Vorhandensein einer Sulfhydrylgruppe sprechen kann. Die Löslichkeit der Thioharnstoffe in Natronlauge nimmt zwar in der Wärme zu, immerhin wird aber auch hierbei eine sehr grosse Menge Alkali gebraucht, die keineswegs in einem molekularen Verhältniss zum Thioharnstoff steht. Als eine Erklärung der grösseren Löslichkeit in der Wärme liesse sich vielleicht annehmen, dass unter Mitwirkung der Wärme eine Isomerisation in folgendem Sinne:

$$CS\!<\!\begin{matrix}NH.R\\NH.R\end{matrix} \rightarrow HS.C\!<\!\begin{matrix}N.R\\NH.R\end{matrix}$$

hervorgerufen wird, die aber im umgekehrten Sinne der Pfeilrichtung verläuft, sobald die Wärme entzogen resp. das Alkali entfernt wird.

Ganz anders verhalten sich nun die Acylderivate der Thioharnstoffe gegen Alkalien. Selbst in einer sehr verdünnten wässrigen Lösung des Aetznatrons (15 : 1000) lösen sie sich schon in der Kälte auf. Wie ich durch Titration feststellen konnte, wurde auf ein Molekül des Acylderivates genau ein Molekül Natriumhydroxyd gebraucht. Durch Säuren, selbst Kohlensäure, fallen die Substanzen aus ihren alkalischen Lösungen unverändert wieder aus.

Ein analoges Verhalten gegen Quecksilberoxyd und gegen Alkalien zeigen, wie bereits bekannt, die den Thioharnstoffen verwandten Thioamide und Thiourethane. Wallach [3]) hat aus den Thioamiden Natriumsalze dargestellt. Stephanowitz [4]) beschreibt das Quecksilbersalz, Liebermann [5]) das Natriumsalz, das Blei- und Silber-Salz der Thiourethane, für welche Liebermann die Constitution

$$MeS.C\!<\!\begin{matrix}NR\\OR\end{matrix}$$

aus verschiedenen Gründen annimmt.

Man hat verschiedentlich über die Constitution der Thioharnstoffe, sowie der Thioacetverbindungen und der Thiourethane discutirt. Es seien besonders die Arbeiten von Claus [6]), Wallach [7]), Bernth-

[1]) B. Rathke, diese Berichte 12, 772.
[2]) Liebermann, Ann. d. Chem. 207, 166.
[3]) O. Wallach, diese Berichte 11, 1591.
[4]) Stephanowitz, diese Berichte 7, 692.
[5]) C. Liebermann, Ann. d. Chem. 207, 158.
[6]) Claus, diese Berichte 7, 236; 8, 41.
[7]) Wallach, diese Berichte 11, 1590; 12, 1061; 13, 527.

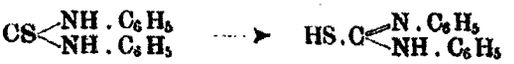
sen [1]), Klinger und Friese, Will [2]), Rathke [3]) und Liebermann [4]) erwähnt.

Ohne mich definitiv für eine bestimmte Structur der Acylthioharnstoffe entscheiden zu wollen, nehme ich auf Grund des oben erwähnten Verhaltens die eine Sulfhydrylgruppe enthaltende Forme

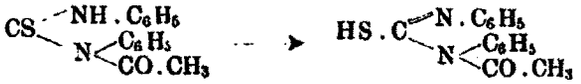


an.

Bei dieser Annahme würde also, da für das Sulfocarbanilid die Formel $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$ durch das bereits beschriebene Verhalten gegen Natriumhydroxyd noch mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, durch den Eintritt des Acylradicals eine Isomerisation stattgefunden haben. Hierfür sind nun zwei Fälle denkbar. Entweder findet diese Isomerisation vor oder nach dem Eintritt des Acyls statt. Im ersten Falle würde sich das Sulfocarbanilid erst umlagern, z. B.:



Im anderen Falle würde zuerst ein dem Sulfocarbanilid ähnlich constituirtes Acylderivat entstehen, welches sich dann erst isomerisirt, z. B.



Ist der letztere Vorgang der richtige, so ist man gezwungen, als Zwischenproduct ein labiles Acylderivat anzunehmen. Ein solches wäre vielleicht darzustellen, wenn es gelänge, die Acylirung bei sehr niedriger Temperatur auszuführen. Leider war dieses nicht möglich. Sulfocarbanilid z. B. reagirt erst bei etwa 80° mit Essigsäure-Anhydrid. Es scheint demnach ein solches Acylderivat bei den disubstituirten Thioharnstoffen sehr wenig beständig zu sein. Wahrscheinlich ist durch die Acylgruppe der Säurecharakter der Thioharnstoffe gleich so stark erhöht worden, dass das zuerst entstehende Product durch die hohe Temperatur sogleich in die stabile saure Form umgelagert worden ist.

---

[1]) Bernthsen, diese Berichte 10, 36, 1238; Bernthsen und Friese, diese Berichte 15, 563, 1530; Bernthsen und Klinger, diese Berichte 11, 492; 12, 574.

[2]) Will, diese Berichte 14, 1485; 15, 338, 1303, 1309.

[3]) Rathke, diese Berichte 12, 772; 14, 1774; 17, 308; 18, 3111.

[4]) Liebermann, Ann. d. Chem. 207, 121.

Es ist jedoch noch ein anderer Weg denkbar, ein labiles Acylderivat zu erhalten, nämlich durch Verwendung solcher Thioharnstoffe, welche viel basischerer Natur sind, als die disubstituirten Thioharnstoffe, und bei denen die Tendenz, eine Sulfhydrylgruppe zu bilden, nicht so gross ist, dass schon bei der Darstellung eine Umlagerung in die stabile Form stattfindet. Phenylthioharnstoff hat noch eine unbesetzte Amidogruppe. Er schien mir deshalb eine geeignete Substanz zu sein.

Dieser Thioharnstoff verhält sich gegen Natronlauge genau wie der Diphenyl-thioharnstoff. Beim Erwärmen mit etwa zwei Mol.-Gew. Natriumhydroxyd (in einer Verdünnung von 15 : 1000 angewandt) löst er sich zwar in der Wärme auf, krystallisirt aber beim Erkalten zum grössten Theil wieder aus. Aus diesem Grunde möchte ich auch bei ihm die Constitution $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH_2}$ bevorzugen.

Bei Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf Phenylthioharnstoff entsteht nun zuerst ein labiler Acetylphenylthioharnstoff, welcher bei 139° schmilzt und wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt in den schon von Miquel[1]) aus Acetylsenföl und Anilin erhaltenen, bei 171° schmelzenden Acetylphenylthioharnstoff übergeht.

Das Verhalten des zuerst sich bildenden labilen Körpers gegen Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung ist analog dem des Sulfocarbanilides. Quecksilbersulfid wird abgeschieden und Acetylphenylharnstoff entsteht als Reactionsproduct.

Das stabile, durch Erhitzen des labilen bis über seinen Schmelzpunkt hergestellte Acetylderivat reagirt jedoch nicht mit Quecksilberoxyd. Es wird kein Quecksilbersulfid abgeschieden, es tritt aber auch keine Salzbildung ein.

Gegen Alkali zeigen die Isomeren charakteristische Unterschiede. In Alkalilauge von der Verdünnung etwa 15 : 1000 lösen sie sich beide auf. Durch Zusatz von Salzsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure fällt aber aus beiden Lösungen nur das stabile Acetylderivat wieder aus.

Bei Anwendung von stärkerer Alkalilösung (etwa 15 : 100) wird das labile Acetylderivat jedoch nicht gelöst. Fast momentan erstarrt hierbei das Ganze zu einem Krystallbrei von Acetanilid und Phenylthioharnstoff, während sich in Lösung essigsaures Natrium und Rhodannatrium befinden.

Das stabile Acetylderivat wird von der stärkeren Alkalilösung gelöst und fällt auf sofortigen Zusatz von Säuren wieder aus. Lässt man die alkalische Lösung längere Zeit stehen oder erhitzt die-

[1]) Miquel, Bull. (1) 25, 252.

selbe kurze Zeit zum Sieden, dann tritt Zersetzung ein. Die Zersetzungsproducte bestehen aber nur aus Phenylthioharnstoff und essigsaurem Natrium. Keine Spur Rhodannatrium konnte nachgewiesen werden.

Dieses Verhalten der isomeren Acetylphenylthioharnstoffe zeigt zweifellos, dass der labile Körper ausser durch Erhitzen auch durch Einwirkung von Alkalien in den stabilen übergeht.

Was nun die Constitution dieser Isomeren betrifft, so ergiebt sich für den labilen Acetylphenylthioharnstoff allein aus dem Verhalten gegen Quecksilberoxyd eine dem Diphenylthioharnstoff analoge Constitution, nämlich: $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3}$. Für den stabilen Acetylphenylthioharnstoff muss nun aber eine andere Constitution angenommen werden, denn eine Isomerie lässt sich aus der soeben angegebenen Constitution des labilen Körpers nicht ableiten. Das Verhalten gegen Alkali deutet nun entschieden auf ein Sulfhydrylderivat hin.

Um nun genau festzustellen, dass das stabile Isomere sich auch in einem molekularen Verhältniss in Natronlauge löst, wurden entsprechende Versuche angestellt. Diese ergaben, dass genau zwei Moleküle Natriumhydroxyd für ein Molekül des Acetylderivates zur Auflösung erforderlich waren. Merkwürdigerweise wird demnach nicht allein der Sulfhydrylwasserstoff, sondern noch ein anderes Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt. Jedenfalls ist aber endgültig das Vorhandensein einer Sulfhydrylgruppe nachgewiesen.

Das Verhalten der isomeren Acetylphenylthioharnstoffe gegen Natriumhydroxyd würde sich dann nach folgendem Schema vollziehen:

I. $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3} + NaOH = CNSNa + C_6H_5.NH.COCH_3 + H_2O.$

II. $HS.C<^{N.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3} + 2\,NaOH = 2\,H_2O + NaS.C<^{N.C_6H_5}_{NNa.CO.CH_3}$ oder $NaS.C<^{N.C_6H_5}_{N:CONa.CH_3}$

$NaS.C<^{N.C_6H_5}_{N:C(ONa)CH_3} + H_2O = NaO.CO.CH_3 + CS<^{NH.C_6H_5}_{NH_2} + NaOH.$

Aus den bis jetzt mitgetheilten Eigenschaften der isomeren Acetylphenylthioharnstoffe geht unzweideutig hervor, dass dem einen Acetylderivat, nämlich dem labilen, die Constitution eines substituirten Thiocarbamides, dem stabilen dagegen die Constitution eines in Folge der

Analogie mit den Isothioamidoäthern von Wallach[1]) mit »Isothiocarbamid« zu bezeichnenden Körpers zukommt.

Das labile Acetylderivat $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3}$ wäre demnach »Acetylphenylthiocarbamid«, das stabile $HS.C<^{N.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3}$ »Acetylphenylisothiocarbamid« zu benennen.

Ein ganz besonderes Interesse haben nun diese Isomeren insofern, als sie die ersten Repräsentanten einer Isomerie sind, die bereits seit langem vorhergesehen wurde und auf deren Möglichkeit die von Wallach bei den Thioamiden erhaltenen isomeren Alkylderivate hindeuteten.

Es liegt hier aber kein Grund vor, diese Isomerie auf Stereoisomerie, wie sie Marckwald[2]) seinen isomeren Semithiocarbaziden zuschreibt, zurückzuführen. Allein das Verhalten des labilen Acetylphenylthiocarbamides gegen Queckeilberoxyd dürfte genügen, um gegen diese Annahme zu sprechen. Die Bildung von Acetylphenylharnstoff aus dem labilen Product mit Quecksilberoxyd lässt sich nur nach dem Schema

$$CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3} + HgO = HgS + CO<^{NH.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3}$$

erklären, bleibt aber unverständlich, wenn man die Constitutionsformel $HS.C<^{N.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3}$ annimmt.

Ich beabsichtige, in nächster Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. W. König weitere Thatsachen zu erbringen, die zur besseren Kenntniss der isomeren Acetylderivate beitragen sollen.

Experimenteller Theil.

Acylderivate von disubstituirten Thioharnstoffen.

Die Darstellung dieser Verbindungen habe ich schon im theoretischen Theile beschrieben. Nur ist noch zu erwähnen, dass je nach der Natur der verwendeten Thioharnstoffe eine grössere oder geringere Zeitdauer zum Lösen in dem Säureanhydrid nothwendig ist. Hiervon hängt dann auch zum Theil die Ausbeute an Acylderivat ab. So ist es z. B. nöthig, zum Lösen des Diparatolylthioharnstoffes in Essigsäure-Anhydrid eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade zu erwärmen, während der Diorthotolylthioharnstoff sich schon im Zeitraum von wenigen Minuten im Anhydrid auflöst. Die Ausbeute an Acylderivat ist nun in Folge der verhältnissmässig grossen Reactionsdauer beim Diparatolylthioharnstoff eine wesentlich geringere als

[1]) O. Wallach, diese Berichte 11, 1595; 18, 528.
[2]) W. Marckwald, diese Berichte 25, 3098; 32, 1081.

beim Orthoderivat. Sie beträgt nur etwa 30 pCt. der Theorie, während der Diorthotolylthioharnstoff zu etwa 70 pCt. der Theorie in das Acetylderivat übergeht. Bei Ersterem überwiegen die Spaltungsproducte, nämlich *p*-Tolylsenföl und Acetparatoluid, bei Letzterem treten diese sehr zurück.

Ganz auffallend ist die Leichtigkeit, mit der Propionsäureanhydrid auf die Thioharnstoffe einwirkt. Die grösste Ausbeute an Acylderivat wurde mit diesem Säureanhydrid erzielt. Sogar Diparatolylthioharnstoff, der nicht so glatt mit Essigsäureanhydrid reagirt, löst sich innerhalb weniger Minuten im Propionsäureanhydrid auf und lieferte etwa 60 pCt. der Theorie an Acylderivat.

Beim Isovaleriansäureanhydrid ist die Reactionsdauer und in Folge dessen die Ausbeute an Acylderivat wieder geringer, als beim Propionsäureanhydrid.

Alle Acylderivate sind in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol aber leicht löslich und scheiden sich beim Erkalten in Form schwerer, sandiger Krystalle zum grössten Theil wieder ab. In Schwefelkohlenstoff lösen sie sich schon in der Kälte sehr leicht auf und beim Verdunsten des Lösungsmittels gelingt es leicht, sie in grossen, gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Ausserdem sind sie in Chloroform und Benzol leicht, weniger leicht in Aether und Ligroïn löslich.

Da, wie aus dem theoretischen Theile zu ersehen ist, es ziemlich fest steht, dass die Acylderivate der disubstituirten Thioharnstoffe sich vom unsymmetrischen Thiocarbamid ableiten, so werde ich mich auch bei ihnen der bei den isomeren Acylderivaten des Phenylthioharnstoffes bereits erläuterten Nomenclatur bedienen und dieselben »Isothiocarbamide« nennen.

Acetyldiphenylisothiocarbamid, $HS.C\begin{matrix}<N.C_6H_5\\<N(COCH_3).C_6H_5\end{matrix}$

22.5 g Diphenylthioharnstoff und 25 g Essigsäureanhydrid wurden im siedenden Wasserbade erwärmt, bis Lösung eintrat, was bereits nach einigen Minuten der Fall war. Beim Erkalten erstarrt das Ganze allmählich zu einem Krystallbrei, welcher zur Zerstörung des überschüssigen Säureanhydrids mit Alkohol versetzt wird. Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Acetylderivat scheidet sich hierbei fast vollständig ab. Erhalten wurden 12 g; Ausbeute demnach etwa 45 pCt. der Theorie. Der Rest des Sulfocarbanilids hat Spaltung in Phenylsenföl und Acetanilid erlitten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 96° und nicht bei 91°, wie Deninger[1]) angiebt, gefunden. Die Analysen

Ber. C 66.66, H 5.60, S 11.85, N 10.37.
Gef. » 66.87, » 5.55, » 12.04, » 10.02, 10.32.

[1]) A. Deninger, diese Berichte 28, 1322.

und sonstige Eigenschaften stimmen mit dem bereits von Deninger[1]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphenylthioharnstoff in Pyridinlösung erhaltenen Acetyldiphenylthioharnstoff überein.

Wie oben schon angedeutet, sei hier noch einmal besonders erwähnt, dass dieser Körper sich in Alkalien in molekularem Verhältniss löst und aus dieser Lösung durch Säuren, sogar Kohlensäure, unverändert wieder gefällt wird. Das Natriumsalz habe ich bis jetzt nicht erhalten können. Beim Eindampfen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung in Acetanilid (Schmp. 114°; N-Bestimmung gef. 10.23, ber. 10.3) und Phenylsenföl) ein. Auch in Ammoniak löst er sich auf, bleibt aber beim Verdunsten des Lösungsmittels unverändert wieder zurück.

Quecksilberoxyd wird von einer warmen alkoholischen Lösung des Körpers gelöst, und nach wenigen Minuten scheidet sich das Quecksilbersalz als schweres Krystallpulver in beinahe quantitativer Menge ab. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen des Quecksilbersalzes von folgender Zusammensetzung:

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5.N \\ (C_6H_5)(C_2H_3O)N \end{matrix}\!\!>\!C.S\right]_2 Hg.$$

Ber. N 7.58. Gef. N 7.3.

Mit Quecksilberchlorid geht das Acetylphenylisothiocarbamid eine Doppelverbindung ein. Bringt man es in der Kälte mit Quecksilberchlorid (beide Körper in Alkohol gelöst) zusammen, so fällt schon nach wenigen Minuten die Doppelverbindung in Form von schwer löslichen Krystallen nieder. In der Wärme erhält man schmierige Massen.

Eine Stickstoffbestimmung stimmte auf die Formel:

$$HgCl_2, C_6H_5.N:C(SH).N(COCH_3).C_6H_5.$$

Ber. N 5.19. Gef. N 5.17.

Acetyldiorthotolylisothiocarbamid,
$CH_3.C_6H_4.N:C(SH).N(COCH_3).C_6H_4.CH_3$.

Wie Diphenylthioharnstoff löst sich auch Diorthotolylthioharnstoff schon durch wenige Minuten langes Erwärmen im siedenden Wasserbade in Essigsäure-Anhydrid auf. 25 g Diorthotolylthioharnstoff und 30 g Anhydrid lieferten 21.5 g des Acetylderivates. Ausbeute 70 pCt. der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Ber. N 9.39, S 10.74.
Gef. » 9.09, » 11.0, 11.0.

Gegen Alkali und gegen HgO verhält es sich wie das Phenylderivat. Das Quecksilbersalz stimmt nach einer Schwefelbestimmung auf die Formel $\left[\begin{matrix} C_7H_7.N \\ C_7H_7(C_2H_3O).N \end{matrix}\!\!>\!C.S\right]_2 Hg$.

Ber. S 8.06. Gef. S 7.76.

[1]) A. Deninger, diese Berichte 28, 1322.

Die Quecksilberchlorid-Doppelverbindung, $HgCl_2$, $C_7H_7N:C(SH).N(C_2H_3O).C_7H_7$, erhält man beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen in der Kälte.

Ber. S 5.62. Gef. S 5.4.

Acetyldiparatolylisothiocarbamid,
$CH_3.C_6H_4.N:C(SH).N(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$.

Nicht so glatt wie beim Sulfocarbanilid und Diorthotolylthioharnstoff, verläuft die Acetylirung des Diparatolylthioharnstoffs. Nach einhalbstündigem Erwärmen wurde erst vollständige Lösung erzielt. Aus 12.8 g des Thioharnstoffes und 11 g Essigsäure-Anhydrid wurden nur 5 g des Acetylderivates erhalten. Ausbeute 33 pCt. der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 108°.

Ber. N 9.39, S 10.74.
Gef. » 9.2, » 10.55.

Acetyldiphenetylisothiocarbamid,
$C_2H_5O.C_6H_4.N:C(SH).N(C_2H_3O).C_6H_4.OC_2H_5$.

Aus 11 g Diphenetylthioharnstoff und 6 g Essigsäure-Anhydrid erhält man 10 g des Acetylderivates vom Schmp. 98°. Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

Ber. N 7.82. Gef. N 7.87.

Propionyldiphenylisothiocarbamid,
$C_6H_5.N:C(SH).N(COC_2H_5).C_6H_5$.

Schon bald nach dem Lösen des Sulfocarbanilides in Propionsäure-Anhydrid scheidet sich das Propionylderivat in derben Krystallen ab. 2.3 g Diphenylthioharnstoff und 1.7 g Propionsäure-Anhydrid lieferten 2.2 g Propionyldiphenylisothiocarbamid vom Schmp. 93.5°. Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

Ber. N 9.85, S 11.26.
Gef. » 9.8, » 11.13.

Propionyldiorthotolylisothiocarbamid.
$CH_3.C_6H_4:C(SH).N(COC_2H_5).C_6H_4.CH_3$.

2.5 g Diorthotolylthioharnstoff und 2.5 g Propionsäure-Anhydrid lieferten 2.7 g Propionyldiorthotolylisothiocarbamid. Ausbeute 87 pCt. der Theorie. Der Schmelzpunkt lag bei 97.5°.

Ber. N 8.97, S 10.25.
Gef. » 8.89, » 10.24.

Propionyldiparatolylisothiocarbamid.
$CH_3.C_6H_4.N:C(SH).N.(COC_2H_5).C_6H_4.CH_3$.

2.5 g Diparatolylthioharnstoff und 2.7 g Propionsäure-Anhydrid gaben 2.0 g Propionyldiparatolylisothiocarbamid vom Schmp. 105°. Ausbeute 64 pCt. der Theorie.

Ber. N 8.97, S 10.25.
Gef. » 8.89, » 10.09.

Isovaleryldiphenylisothiocarbamid.

$C_6H_5 . N . C(SH) . N(COC_4H_9) . C_6H_5$.

Aus 2.3 g Diphenylthioharnstoff und 2.7 g Isovaleriansäure-Anhydrid wurden 1.2 g Isovaleryldiphenylisothiocarbamid vom Schmp. 83° erhalten. Ausbeute 40 pCt. der Theorie.

Ber. N 8.97, S 10.25.
Gef. » 8.96, » 10.13.

Acylderivate einiger monosubstituirter Thioharnstoffe.

Diese wurden genau auf dieselbe Weise und in besserer Ausbeute erhalten, als die Acylderivate der disubstituirten Thioharnstoffe. Es entstehen bei allen untersuchten Thioharnstoffen, wie bereits beim Phenylthioharnstoff erwähnt ist, zuerst labile Acylderivate vom Typus des Thiocarbamides, die durch Erhitzen oder durch verdünntes Alkali in die höher schmelzenden Isothiocarbamide übergehen. Die Thiocarbamide sowohl wie die Isothiocarbamide lassen sich alle aus Alkohol umkrystallisiren. Sie sind löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Aether und Ligroïn, nahezu unlöslich in Wasser. Als Eigenthümlichkeit ist noch zu erwähnen, dass die Isothiocarbamide durchschnittlich schwerer in den angegebenen Lösungsmitteln löslich sind, als ihre Isomeren.

Acetylphenylthiocarbamid, $C_6H_5 . NH . CS . NH . COCH_3$.

7.5 g Phenylthioharnstoff und 6 g Essigsäure-Anhydrid gaben 9.5 g Acetylphenylthiocarbamid. Die Ausbeute beträgt demnach 98 pCt. der Theorie. Dieser Körper lässt sich aus Alkohol, Benzol, sogar in kleinen Mengen aus Eisessig umkrystallisiren, ohne in das hochschmelzende Isomere überzugehen.

Ber. C 55.69, H 5.15, N 14.43, S 16.49.
Gef. » 55.75, » 5.5, » 14.43, » 16.42.

Durch Behandeln mit starkem Alkali spaltet er sich, ohne vorher in Lösung zu gehen, in Acetanilid (Schmp. 114°; Stickstoffbestimmung. Gef. 10.13 pCt. Ber. 10.3 pCt.) und Rhodanwasserstoffsäure. Verdünntes Alkali löst ihn auf, durch Salzsäure oder Kohlensäure scheidet sich aus der Lösung das isomere stabile Acetylphenylisothiocarbamid aus. Beim Erhitzen schmilzt er bei 139°, wird aber bei etwa 145° wieder fest und schmilzt darauf bei 165—169°.

Durch Entschwefelung mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung entsteht Acetylphenylharnstoff vom Schmp. 184°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen dieses Körpers.

Ber. N 15.73. Gef. N 15.53.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach der Raoult'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig ausgeführt, ergab als Mittel das Molekulargewicht 209, während es sich nach obiger Formel zu 194 berechnet.

Acetylphenylisothiocarbamid, $C_6H_5 . N : C(SH) . NH . CO CH_3$
oder $C_6H_5 . N : C(SH) . N : C(OH) . CH_3$.

Diese Verbindung wurde in nahezu quantitativer Menge, wie bereits mehrfach erwähnt, durch Erhitzen von Acetylphenylthiocarbamid auf etwa 145° erhalten. Durch Waschen mit Alkohol entfernt man geringe Mengen von Zersetzungsproducten und erhält den Körper gleich rein vom Schmp. 171°.

Die Analyse

Ber. N 14.43, S 16.49
Gef. » 14.6, » 16.62

und sonstige Eigenschaften stimmen mit dem bereits von Miquel[1]) erhaltenen Körper überein. Bei einer Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode in Eisessig wurde das Molekulargewicht 189 gefunden. Berechnet 194. In verdünntem Alkali löst er sich, wie bereits im theoretischen Theile erwähnt, auf und zwar sind zwei Moleküle Natriumhydroxyd auf ein Molekül des Körpers nöthig. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung oder auch schon in der Kälte bei Anwendung starker Alkalilösung tritt Abspaltung der Acetylgruppe unter Bildung von Phenylthioharnstoff (Schmp. 153°; Stickstoffsbestimmung. Gef. N 18.64. Ber. N 18.42) ein. Durch Säuren, selbst Kohlensäure, wird das Acetylphenylisothiocarbamid aus der alkalischen Lösung unverändert wieder ausgefällt. Quecksilberoxyd aufzulösen, ist dieses Acetylderivat jedoch nicht im Stande, woran wohl der im Vergleich zum Acetyldiphenylisothiocarbamid mehr basische Charakter Schuld ist.

Acetylorthotolylthiocarbamid,
$CH_3 . C_6H_4 . NH . CS . NH . CO CH_3$.

8.5 g o-Tolylthioharnstoff und 8 g Essigsäure-Anhydrid lieferten 9 g des Acetylderivates. Ausbeute 85 pCt. der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Ber. N 13.46, S 15.38.
Gef. » 13.70, » 15.00.

Gegen Alkali verhält sich dieser Körper wie das Phenylderivat. Durch Erhitzen bis über seinen Schmelzpunkt geht auch er nahezu quantitativ in ein hochschmelzendes Isomeres über.

Acetylorthotolylisothiocarbamid,
$CH_3 . C_6H_4 . N : C(SH) . NH . CO CH_3$
oder $CH_3 . C_6H_4 . N : C(SH) . N : C(OH) . CH_3$,

schmilzt bei 184° und ist mit dem von Dixon[2]) aus Acetylsenföl und o-Toluidin erhaltenen Körper identisch.

Ber. N 13.46, S 15.38.
Gef. » 13.23, » 15.35.

[1]) Miquel, Bull. soc. chim. (1) 25, p. 252.
[2]) Dixon, Chem. Soc. 55, 304.

Acetylparatolylthiocarbamid,
$CH_3 . C_6H_4 . NH . CS . NH . CO CH_3$.

Aus 5 g *p*-Tolylthioharnstoff und 4 g Essigsäure-Anhydrid erhält man 5.5 g des Acetylderivates. Ausbeute 88 pCt. der Theorie. Schmp. 137°. Diese Substanz ist dem Phenyl- und *o*-Tolyl-Derivat sehr ähnlich.

Ber. N 13.46, S 15.38.
Gef. » 13.47, » 15.58.

Durch Erhitzen bis über seinen Schmelzpunkt geht sie quantitativ in das

Acetylparatolylisothiocarbamid,
$CH_3 . C_6H_4 . N : C(SH) . NH . CO CH_3$
oder $CH_3 . C_6H_4 . N : C(SH) . N : C(OH) . CH_3$,

über. Schmp. 176°. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit dem von Miquel[1]) aus Acetylsenföl und *p*-Toluidin erhaltenen Körper überein.

Ber. N 13.46, S 15.38.
Gef. » 13.49, » 15.35.

Acetylphenetylthiocarbamid,
$C_2H_5O . C_6H_4 . NH . CS . NH . CO CH_3$.

5 g *p*-Phenetylthioharnstoff und 5 g Essigsäure-Anhydrid lieferten 4.7 g Acetylphenetylthiocarbamid. Schmp. 137°. Ausbeute 77 pCt. der Theorie.

Ber. N 11.79, S 13.44.
Gef. » 11.75, » 13.32.

Acetylphenetylisothiocarbamid,
$C_2H_5O . C_6H_4 . N : C(SH) . NH . CO CH_3$
oder $C_2H_5O . C_6H_4 . N : C(SH) . N : C(OH) . CH_3$,

wurde aus Acetylphenetylthiocarbamid durch Erhitzen bis über den Schmelzpunkt erhalten. Schmp. 196°.

Ber. N 11.79, S 13.44.
Gef. » 11.76, » 13.22.

---

[1]) Miquel, Bull. 28, 103.

543. J. Bredt und J. B. C. Kershaw: Einwirkung von Salpetersäure auf Säuren der Fettreihe, welche die Isopropylgruppe enthalten.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. December.)

In zwei früheren Abhandlungen[1]) hat der Eine von uns über die Einwirkung von Salpetersäure auf einbasische Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten, berichtet.

Die Isobuttersäure liefert bei dieser Reaction Dinitroisopropan:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH\,.\,COOH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(NO_2)_2$$

Isobuttersäure — Dinitroisopropan.

Die Umwandlung der Isovaleriansäure durch Salpetersäure verläuft nach drei Richtungen. Als Hauptproduct entsteht Methyläpfelsäure, als Nebenproducte bilden sich β-Nitrovaleriansäure und Dinitroisopropan.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,COOH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\!>\!C(OH)\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

Methyläpfelsäure

$$+\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(NO_2)\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

β-Nitrovaleriansäure

$$+\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(NO_2)_2$$

Dinitroisopropan.

Aus der nächst höheren homologen Säure, der Isocapronsäure, erhält man bei Einwirkenlassen von Salpetersäure γ-Carboxy-valerolactonsäure.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOH \longrightarrow \begin{matrix}HOOC\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO$$

Isocapronsäure — γ-Carboxy-valerolactonsäure.

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Oxydation des Isocaprolactons:

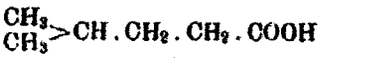
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO \longrightarrow \begin{matrix}HOOC\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO$$

Isocaprolacton — γ-Carboxy-valerolactonsäure.

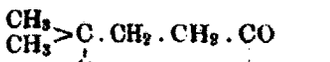
Nachdem die homologe Reihe der einbasischen Fettsäuren so weit untersucht war, drängte sich die weitere Frage auf: wie wirkt Salpetersäure auf zweibasische Säure der Fettreihe ein, welche ebenfalls Isopropyl enthalten?

[1]) Diese Berichte 14, 1780; 15, 2818.

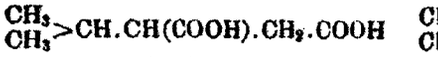
Diejenigen Verbindungen, welche hier in erster Linie in Betracht kommen mussten, waren Pimelinsäure und Terebinsäure, welche zu einander in derselben Beziehung stehen wie Isocapronsäure zum Isocaprolacton:



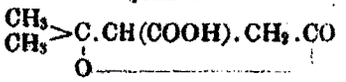
Isocapronsäure.



Isocaprolacton.



Pimelinsäure.



Terebinsäure.

Allerdings machen die Angaben, welche über das Verhalten der Terebinsäure gegen starke Salpetersäure in der Literatur bereits vorliegen, es nicht gerade wahrscheinlich, dass dieselbe einer weiteren Oxydation fähig ist. Denn der Eine von uns hatte früher[1]) gezeigt, dass die Isolirung der Terebinsäure aus den Oxydationsproducten des Terpentinöls zweckmässig so ausgeführt wird, dass man diese Oxydationsproducte so lange mit concentrirter Salpetersäure kocht, bis eine herausgenommene Probe keine Reaction auf Oxalsäure mehr zeigt. Diese Behandlungsweise, bei welcher die Nebenproducte grossentheils zerstört werden, die Terebinsäure aber bestehen bleibt, deutete bereits darauf hin, dass Letztere von concentrirter Salpetersäure, wenn überhaupt, doch jedenfalls sehr schwierig angegriffen wird. Bedenkt man aber andererseits, dass auch die oben erwähnte Umwandelung der Isovaleriansäure erst nach 14-tägigem Kochen mit concentrirter Salpetersäure einigermaassen vollständig wird, so war immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Beharrlichkeit bei der Terebinsäure ebenfalls zum Ziel führen würde. Dieses ist nun in der That so.

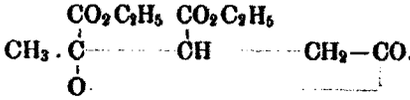
Oxydation der Terebinsäure zu β,γ-Dicarboxyvalerolactonsäure.

10 *g* Terebinsäure wurden in einem Kolben mit angeschmolzenem Kühlrohr mit 100 g concentrirter Salpetersäure 14 Tage und Nächte auf kochendem Wasserbade erhitzt. Während dieser Zeit wurden allmählich weitere 100 g concentrirter Salpetersäure zugegeben. Die klare Lösung wurde in einer Schale auf dem Wasserbade möglichst vollständig von der Salpetersäure befreit und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Wasser versetzt und zur Trockne verdampft. Es bleibt dann eine gelbe, ölige Säure zurück, welche in wenig heissem Wasser gelöst, nach längerem Stehen noch Krystalle von unveränderter Terebinsäure abscheidet. Das Filtrat von diesen Kry-

[1]) Ann. d. Chem. 208, 37.

stallen enthält das Oxydationsproduct der Terebinsäure. Dieses lässt sich leicht mit Hülfe seines schwer löslichen Baryumsalzes in reinem Zustand gewinnen, indem man mit Barytwasser bis zur Neutralisation versetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Das Baryumsalz scheidet sich dann als weisses, sandiges Pulver ab. Es wurden im Ganzen 50 g Terebinsäure oxydirt und die in angegebener Weise ausgefällten Baryumsalze vereinigt. Da ein Vorversuch lehrte, dass die aus dem Baryumsalze abgeschiedene freie Säure sehr leicht in Wasser löslich ist und nicht gut krystallisirt, so wurde aus dem Baryumsalz zunächst der Aethylester dargestellt. Das fein gepulverte, trockne Baryumsalz wurde in viel absolutem Alkohol suspendirt und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde der überschüssige Alkohol möglichst vollständig abdestillirt, der Rückstand auf Eis gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung noch vorhandener freier Säure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung behandelt, abgehoben und längere Zeit über Chlorcalcium zum Trocknen stehen gelassen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine dicke, ölige, farblose Flüssigkeit von

β, γ-Dicarboxy-valerolactonsäurediäthylester,



Der Siedepunkt des Esters lag bei einem Druck von 10—11 mm bei 175.8—176.9° (Badtemperatur 205°) und bei einem Druck von 9 mm bei 174—175° (Badtemperatur 202°).

Bei der Analyse des destillirten Esters ergaben:

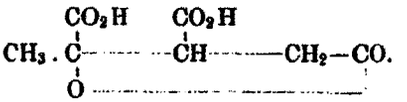
0.2543 g Sbst.: 0.5033 g CO_2, 0.1543 g H_2O.

0.1910 g Sbst.: 0.3752 g CO_2, 0.1140 g H_2O.

$C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$. Ber. C 54.09, H 6.56.

Gef. » 53.98, 53.56, » 6.74, 6.63.

β-γ-Dicarboxy-valerolactonsäure,



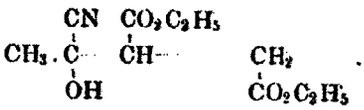
Um aus dem Ester die freie Säure zu gewinnen, wurde derselbe am Rückflusskühler so lange mit concentrirter Salpetersäure gekocht, bis sich nach dem Erkalten keine Oeltropfen mehr abschieden und eine herausgenommene Probe nicht mehr auf Oxalsäure reagirte. Alsdann wurde auf dem Wasserbade die Salpetersäure vertrieben, was am vollständigsten gelang, wenn man zum Schluss wiederholt kleine

Mengen von Wasser zusetzte und jedesmal verdampfen liess. Es hinterblieb eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen erstarrte und, aus wenig Wasser umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Werthe ergab:

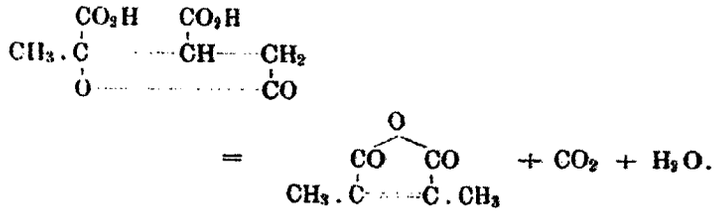
0.2423 g Sbst.: 0.3964 CO_2, 0.0931 H_2O.

$C_7H_8O_6$. Ber. C 44.68, H 4.26.
Gef. » 44.62, » 4.27.

Diese Säure erwies sich als identisch mit dem von Rach[1]) aus dem Cyanhydrin des Acetbernsteinsäureesters,



durch Verseifen erhaltenen β, γ-Dicarboxyvalerolacton. Sie ist ebenso wie dieses in Wasser sehr leicht, in Aether schwer löslich. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht scharf bestimmen, da er mit der Zersetzungstemperatur bei ca. 165° zusammenfällt. Bei der trocknen Destillation entsteht, wie dies auch Rach gezeigt hat, unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, Pyrocinchonsäureanhydrid (Dimethylmaleïnsäureanhydrid) nach der Gleichung:



Das aus unserer Säure erhaltene Destillationsproduct war mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, zeigte, aus heissem Wasser oder aus Aether umkrystallisirt, den auch von Rach für Pyrocinchonsäureanhydrid angegebenen Schmelzpunkt 95° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1018 g Sbst.: 0.2131 g CO_2, 0.0450 g H_2O.

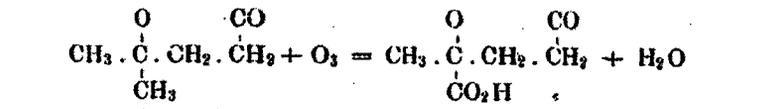
$C_6H_6O_3$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.11, » 4.91.

Roser[2]) hat unter den Oxydationsproducten des Terpentinöls, nachdem er dieselben der trocknen Destillation unterworfen hatte, Pyrocinchonsäureanhydrid aufgefunden. Bischoff und Rach[3]) äusserten, nachdem sie die Bildung des Pyrocinchonsäureanhydrids bei der Destillation der β, γ-Dicarboxyvalerolactonsäure kennen gelernt hatten, bereits die Ansicht, dass das Pyrocinchonsäureanhydrid

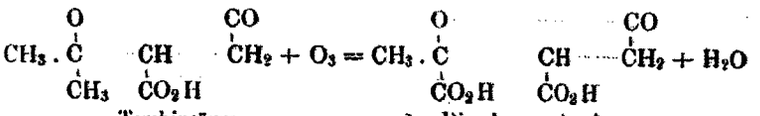
[1]) Ann. d. Chem. 234, 35.
[2]) Diese Berichte 15, 1318.
[3]) Ann. d. Chem. 234. 83.

nicht als solches unter den Oxydationsproducten des Terpentinöls enthalten sei, sondern erst bei der Destillation in der oben angegebenen Weise entstehe. Durch vorliegende Untersuchung hat diese Annahme ihre experimentelle Bestätigung gefunden.

Damit ist auch der Beweis geliefert, dass die Terebinsäure sich gegen Salpetersäure ganz analog verhält wie das Isocaprolacton:



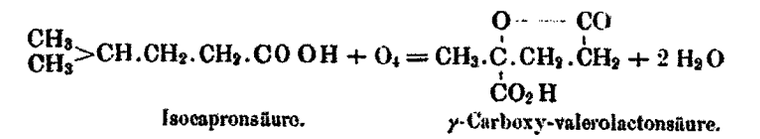
Isocaprolacton. γ-Carboxyvalerolactonsäure.



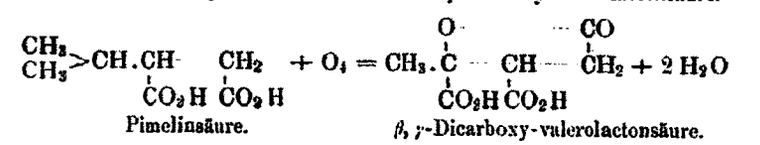
Terebinsäure. β, γ-Dicarboxyvalerolactonsäure.

Oxydation der Isopropylbernsteinsäure zu β, γ-Dicarboxyvalerolactonsäure.

Es blieb nun die weitere Frage noch zu beantworten, ob man, um zu obiger β, γ-Dicarboxyvalerolactonsäure zu gelangen, auch von der Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) ausgehen könnte, ob also eine derartige zweibasische Säure gegen Salpetersäure dasselbe Verhalten zeigte, wie solches für die einbasische Isocapronsäure nachgewiesen worden war.



Isocapronsäure. γ-Carboxy-valerolactonsäure.



Pimelinsäure. β, γ-Dicarboxy-valerolactonsäure.

Die Pimelinsäure wurde nach der von Roser und Schleicher[1]) angegebenen Methode dargestellt. Die Oxydation mit Salpetersäure wurde in genau derselben Weise ausgeführt, wie dies für Terebinsäure beschrieben worden ist. Das nach der Oxydation ausgefällte Baryumsalz wurde mit Alkohol und Salzsäuregas esterificirt und im Vacuum destillirt. Der Ester siedete unter einem Druck von 9 mm bei 175° (Badtemperatur 210°) und unter einem Druck von 13 mm bei 179° (Badtemperatur 210°). Die Analyse ergab folgende Zahlen:

[1]) Ann. d. Chem. 267, 123.

0.2771 g Sbst.: 0.5449 g CO_2, 0.1632 g H_2O.

Ber. C 54.09, H 6.56.

Gef. » 53.61, » 6.54.

Dieser Ester, mit concentrirter Salpetersäure verseift, lieferte eine Säure von denselben Eigenschaften, wie solche für die aus Terebinsäure erhaltene β,γ-Dicarboxy-valerolactonsäure beobachtet und im Vorhergehenden beschrieben worden sind. Zur weiteren Bestätigung wurde auch diese Säure der trocknen Destillation unterworfen.

Das Destillat zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser resp. nach der Destillation mit Wasserdampf alle Eigenschaften des Pyrocinchonsäureanhydrids. Der Schmelzpunkt lag bei 96° und die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1341 g Sbst.: 0.2801 g CO_2, 0.0589 g H_2O.

Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.98, » 4.88.

Es entsteht also, wie hierdurch bewiesen ist, aus Terebinsäure und aus Isopropylbernsteinsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe β,γ-Dicarboxyvalerolactonsäure.

Aachen, December 1899.

544. A. Wohl: Abbau der *l*-Arabinose.

[Mittheilung aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

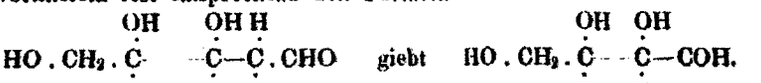
(Eingegangen am 22. December.)

Im Anschluss an den Abbau der Glucose zur *d*-Arabinose, den ich vor einer Reihe von Jahren durchgeführt hatte, wurde auch das Oxim der leichter zugänglichen *l*-Arabinose und das daraus mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende *l*-Tetraacetylarabonsäurenitril beschrieben und der weitere Abbau derselben zur Tetrose in Aussicht gestellt. In der That gelang es leicht, Tetraacetylarabonsäurenitril durch Blausäureabspaltung in wohlcharakterisirte Verbindungen der Tetrosereihe überzuführen. Aber die entsprechende Tetrose selbst konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Ich berichte über die vor längerer Zeit ausgeführten Versuche, weil inzwischen die Verbindungen dieser Reihe auch auf einem anderen Wege[1]) zugänglich geworden sind.

Die Reactionsfolge bei dem Abbau eines höheren Zuckers zu dem nächst niederen bedingt, dass die ursprüngliche Aldehydgruppe des Zuckers dabei verschwindet und das benachbarte Kohlenstoffatom zum Träger der neuen Aldehydgruppe wird. Dass dabei die sterische

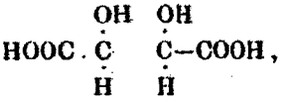
[1]) O. Ruff, diese Berichte 31, 1573; 32, 550.

Configuration der Kohlenstoffkette im Uebrigen ungeändert bleibt, ist durch den Abbau der Glucose[1]) zur Arabinose und der Galactose[2]) zur Lyxose sichergestellt. Die sterische Configuration derjenigen Tetrose, zu der man von der *l*-Arabinose aus gelangen kann, steht somit von vornherein fest entsprechend den Formeln

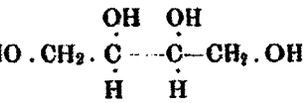


l-Arabinose. Tetrose aus *l*-Arabinose.

Die so entstehende Tetrose gehört also in die Reihe der Mesoweinsäure,



bezw. des Erythrits



mit denen sie in der sterischen Configuration übereinstimmt; der Zucker mag in Folge dessen als *l*-Erythrose bezeichnet werden, in Uebereinstimmung mit Hrn. Ruff, der im hiesigen Laboratorium mittels seines schönen Oxydationsabbauverfahrens nunmehr auch den Uebergang von der *d*-Arabinose in die Tetrosereihe durchgeführt hat, den entsprechenden Zucker *d*-Erythrose nennt und darüber zu gleicher Zeit berichtet (vgl. die folgende Mittheilung).

l-Arabinosoxim.

Eine etwa normale alkoholische Hydroxylaminlösung von bekanntem Titer wird auf dem Wasserbade erwärmt und $^2/_3$ der auf Hydroxylamin berechneten Menge reiner, krystallisirter Arabinose eingetragen. Der Zucker geht schnell in Lösung und wird dabei durch Anwendung des angegebenen Hydroxylaminüberschusses sofort und quantitativ in das Oxim übergeführt. Die Hauptmenge krystallisirt bereits beim Erkalten der Lösung (84.5 pCt.), eine zweite Krystallisation erhält man durch Concentration des Filtrats (10.5 pCt.), einen kleinen Rest (1 pCt.) durch Eindampfen der Mutterlauge und Aufstreichen des krystallinischen Rückstandes auf Thon; Gesammtausbeute 96 pCt. der Theorie.

Tetraacetylarabonsäurenitril.

Zur Acetylirung des Oxims hat sich die folgende, von der früheren Arbeitsweise etwas abweichende Vorschrift bewährt:

[1]) Wohl, diese Berichte 26. 730.
[2]) Wohl u. List, diese Berichte 30, 3101.

20 ccm Essigsäureanhydrid werden unter Zugabe von 1.5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat zum Sieden erhitzt und 4 g trocknes Arabinosoxim auf einmal eingeworfen. Unter Aufschäumen tritt die Reaction ein. Man hält die Masse noch 1 Minute im Sieden und giesst dann sofort in 120 ccm Wasser. Das Nitril scheidet sich krystallinisch ab. Dasselbe wird abgesaugt, mit Natriumbicarbonatlösung fein zerrieben, wiederum abgesaugt und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat fast farblos abläuft. Ausbeute an Rohproduct, bei 100° getrocknet und zur Weiterverarbeitung genügend rein, 60 pCt. der Theorie. Zur weiteren Reinigung wird es aus heissem Wasser umkrystallisirt, in welchem es sich, wie schon früher angegeben wurde, leicht löst.

Man kann das Tetraacetylarabonsäurenitril auch als Tetrosederivat formuliren; es erscheint dann als gemischter Blausäure-Essigester einer Triacetyltetrose.

$$CH_2(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CH<^{CN}_{(O.C_2H_3O)}$$

Im Allgemeinen sind Ester des Aldehyde leichter verseifbar, als die der Alkohole, und so schien es möglich, dass bei geeigneter Einwirkung die Blausäure und die benachbarte Acetylgruppe zunächst allein abgespalten würden. Es gelingt auch, die Reaction zum Theil in dieser Phase festzuhalten, wenn man zur Abspaltung auf die methylalkoholische Lösung überschüssiges ungelöstes Silberoxyd und ganz wenig Ammoniak als Ueberträger einwirken lässt. 5 g Acetylnitril werden in 200 ccm Methylalkohol gelöst; zu der Lösung werden 2 Tropfen Ammoniak und das aus 10 g Silbernitrat erhaltene Oxyd gegeben und bei 35° digerirt, bis die filtrirte Lösung beim Erwärmen mit Alkali und Eisenoxydulsalz keine Blausäurereaction mehr zeigt. Die Umsetzung ist in zwei Tagen beendet. Das Filtrat wird zur Entfernung des gelösten Silbers mit der gerade erforderlichen Menge Salzsäure (1—2 ccm Normallösung) versetzt, vom Chlorsilber abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und sofort in vacuo eingedampft. Der krystallisirte Rückstand wird durch Aufstreichen auf Thon von den öligen Beimengungen (niederen Acetylproducten) befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so in wechselnder Ausbeute entstehende Substanz ist stickstofffrei und stellt die

l-Triacetylerythrose

dar.

$C_{10}H_{14}O_7$. Ber. C 48.8, H 5.7.
Gef. » 48.45, » 5.78.

Die Verbindung ist in den üblichen Solventien und in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich, reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, wird von Alkalien sehr schnell schon in der Kälte, von verdünnten Säuren beim Erhitzen unter Gelb-

bis Braun-Färbung zersetzt und zeigt schwach den charakteristisch bitteren Geschmack der acetylirten Zucker. Schmp. 134°.

Die Triacetyltetrose wäre vorzüglich geeignet, als Ausgangspunkt für den weiteren Abbau zu dienen, wenn sie sich glatter erhalten liesse. Aber die Geschwindigkeit der Reaction, bei der sie entsteht, und der Reaction, durch die sie weiter gespalten wird, sind wenig von einander verschieden, sodass trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute für die Weiterverarbeitung zu gering blieb.

l-Erythrosediacetamid.

31.5 g ($^1/_{10}$ Molekular-Gewicht) Tetraacetylarabonsäurenitril werden in 100 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten auf einmal eine Lösung von Silberoxyd (aus 20 g Silbernitrat) in 150 ccm 20-procentigem Ammoniak zugegeben. Nach 1—2-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird von ausgeschiedenem Cyansilber abfiltrirt, das Filtrat in vacuo vollständig eingedampft, mit ca. 50-procentigem Alkohol ausgezogen, filtrirt und durch Schwefelwasserstoff von gelöstem Silber befreit. Das Filtrat wird wiederum in vacuo bei höchstens 40° zur Trockne verdampft, mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und dem halben Volumen absoluten Aethers übergossen und damit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Schütteln belassen, bis der Rückstand rein weiss geworden ist; es werden so Acetamid, essigsaures Ammonium und Umwandlungsproducte der Tetrose ausgezogen. Die zurückbleibende Acetamidverbindung ist nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol fast rein; Ausbeute 45 pCt. der Theorie; demnach Ausbeute an Tetrosediacetamid auf angewandte Pentose 0.96 . 0.6 . 45 = 25.9 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde die Verbindung aus wenig Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

$C_8H_{16}N_2O_6$. Ber. C 43.64, H 7.27, N 12.73.
Gef. » 43.97, » 7.38, » 12.95.

Das *l*-Erythrosediacetamid schmilzt bei 210° unter Zersetzung, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Aether nicht löslich und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; 0.5 g zu 20 ccm gelöst, drehen 0.36 Kreisgrade, entsprechend $[\alpha]_D = -7.9°$; die Substanz schmeckt, wie die früher beschriebenen Zuckeracetamidverbindungen, schwach süss.

l-Erythrose.

0.5 g Acetamidverbindung, in 0.3-fach normaler Schwefelsäure zu 20 ccm gelöst, wurde in siedendem Wasserbade erwärmt und die Drehungsänderung polarimetrisch verfolgt. Die zunächst linksdrehende Flüssigkeit wurde sehr schnell rechtsdrehend. Nach viertelstündigem Erhitzen betrug die Ablesung am Saccharimeter im 200 mm-Rohr

+ 2.2, nach weiteren 15 Minuten + 2.6 unter leicht gelblicher Färbung, nach wiederum 15 Minuten 2.7 unter deutlicher Gelbfärbung. Das Drehungsmaximum für die noch nicht sichtlich zersetzte Lösung liegt also bei 2.6, entsprechend einem ungefähren Werthe von $[\alpha]_D = + 32.7^0$, auf die aus der Acetamidverbindung abgespaltene *l*-Erythrose berechnet. Zu demselben Werthe für das Maximum der Drehung in farbloser Flüssigkeit gelangt man auch bei der hydrolytischen Spaltung einer Lösung von der doppelten Concentration (1 g Acetamidverbindung zu 20 ccm) und unter Anwendung von $^1/_2$-normaler Salzsäure an Stelle der $^1/_3$-normalen Schwefelsäure. Das spricht wohl dafür, dass die so beobachtete Drehung entsprechend den Erfahrungen bei der Spaltung des Arabinosediacetamids[1]) angenähert die Drehung des reinen Zuckers darstellt; in so verdünnten Lösungen tritt ja die condensirende Wirkung der Säuren (Reversion) auch bei den empfindlichen Zuckern sehr zurück.

Die invertirte Lösung giebt, auf's Dreifache verdünnt, mit Natriumacetat und essigsaurem Phenylhydrazin beim Erwärmen auf 70 — 80° in einer Ausbeute von 20 pCt. der Theorie direct krystallisirtes *l*-Erythrosazon, das, aus Wasser und Benzol umkrystallisirt, bei 163—164° (corr.) schmilzt; E. Fischer fand für das racemische Tetrosazon aus Erythrit und das aus Glykolaldehyd[2]) 166—168°.

$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 18.84. Gef. N 19.02.

Für die weitere Verarbeitung der Zuckerlösung musste, da eine Trennung des in Alkohol leicht löslichen Zuckers vom Acetamid von vornherein aussichtslos erschien, wie in den früheren Fällen so geleitet werden, dass das abgespaltene Acetamid möglicht vollständig in essigsaures Ammonium übergeführt wurde. Das ist der Fall, wenn 10 g Acetamidverbindung in 600 ccm Wasser gelöst unter Zusatz von 30 ccm verdünnter (sechsfach normaler) Schwefelsäure 1 Stunde zu gelindem Sieden erhitzt werden. Die abgekühlte Flüssigkeit wird in vacuo unterhalb 40° bis auf etwa 50 ccm eingedampft. Dabei geht etwas mehr, als die Hälfte der gebildeten Essigsäure in das Destillat, der Rest wird durch zehnmaliges Ausschütteln des Rückstandes mit dem gleichen Volum Aether entfernt. Die Lösung wird wiederum verdünnt, mit alkalifreiem Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, mit einem Tropfen sehr verdünnter Essigsäure wieder angesäuert, nach Zugabe von etwas Blutkohle davon und vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und wiederum in vacuo eingedampft. Der Rückstand enthält, ausser Spuren von essigsaurem Ammonium und Acetamid, nur schwefelsaures Ammonium und den abgespaltenen Zucker. Durch Aufnehmen in Alkohol, Wiedereindampfen des alkoholischen Filtrats in vacuo und Wieder-

[1]) Diese Berichte 26, 738. [2]) Diese Berichte 25, 2551.

holung dieser Operation lässt sich der Zucker von der Hauptmenge des krystallisirten Ammoniumsulfats trennen und wird so als wenig gefärbter, süss schmeckender Syrup mit allen Eigenschaften eines Zuckersyrups erhalten; es ist jedoch nicht gelungen, denselben so weiter zu reinigen bezw. zur Krystallisation zu bringen.

l-Dierythroseimid.

$$(CH_2.CH(OH).CH(OH).CH-)_2\,NH$$
$$\diagdown\!\!\diagup\quad\quad\diagdown\!\!\diagup$$
$$O$$

Bei der Darstellung der Arabinose aus ihrer Acetamidverbindung war früher die von Essigsäure befreite schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Barythydrat versetzt worden. Der Barytüberschuss wurde dann sofort durch Kohlensäure gefällt und so eine Lösung erhalten, die ausser Zucker im Wesentlichen nur noch kohlensaures Ammonium enthielt; dies endlich liess sich durch Aufkochen der stark verdünnten Flüssigkeit entfernen. In der Tetrosereihe versagt dieser Weg, da auch die stark verdünnte, ammoniakalische Lösung beim Erwärmen unter Dunkelfärbung tiefgreifend zersetzt wird. Es wurde deshalb hier versucht, Zucker und Ammoniumcarbonat durch Eindampfen in vacuo zu trennen. In der That lässt sich die Lösung so völlig farblos concentriren, beginnt schon beim Eindampfen am Rande zu krystallisiren und hinterlässt einen festen Kuchen weisser Krystalle von sehr wenig gelbem Syrup durchtränkt. Dieser Rückstand wird mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und dem halben Volumen absoluten Aethers unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, bis der gelbe Syrup ganz in Lösung gegangen ist, dann abgesaugt und die Krystalle mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen. Die Verbindung schmeckt süss und schmilzt, durch Umkrystallisiren aus mässig warmem Wasser gereinigt, bei 155°.

Die so erhaltene Substanz ist jedoch nicht der erwartete Zucker, sondern eine stickstoffhaltige Verbindung, entstanden aus 2 Mol. *l*-Erythrose und 1 Mol. Ammoniak unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser, also nach dem Typus gebildet, den zuerst Lobry de Bruyn[1]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Mannose beobachtet hat.

$C_8H_{15}O_6N$. Ber. C 43.45, H 6.8, N 6.34.
Gef. » 43.55, » 6.9, » 6.51.

Die Verbindung reagirt schwach alkalisch; beim Kochen mit Wasser wird sie unter Ammoniakabspaltung langsam zersetzt, sofort von

[1]) Rec. d. trav. chim. 15, 81. Es wird hier angegeben, die Verbindungen entständen unter Abspaltung von einem Mol. Wasser. Das ist jedoch, wie die zugleich angeführten Formeln und Analysen zeigen und Hr. L. de Bruyn mir privatim freundlichst bestätigte, ein Schreibfehler.

Alkalien. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Die wässrige Lösung ist stark rechtsdrehend und zeigt Birotation. 0.259 g Substanz, zu 20 ccm gelöst, drehte im 100 mm-Rohr etwa 15 Minuten nach dem Auflösen + 9.3 Saccharimetergrade, nach 1 Stunde 8.2, nach 3 Stunden 8.0, nach 24 Stunden 6.0 und nach 2 Tagen constant 1.5. Daraus ergiebt sich für die Enddrehung in Kreisgraden $[\alpha]_D = +136.3°$.

Weitere Versuche, auf diesem Wege zur krystallisirten Tetrose oder ihrem Oxim zu gelangen, möchte ich mir vorbehalten.

---

545. Otto Ruff: *d*-Erythrose.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. December.)

Die vorliegende Arbeit ist im Wesentlichen eine Fortsetzung meiner früheren Versuche zum Abbau der Glucose[1]). Während ich dort nachwies, wie man durch einfache Oxydation von der *d*-Gluconsäure zur *d*-Arabinose und *d*-Arabonsäure gelangt, werde ich im Folgenden zeigen, wie man von der *d*-Arabonsäure ausgehend in derselben Weise die *d*-Erythrose und die *d*-Erythronsäure gewinnt.

Der Theorie zu Folge sind, wie bekannt, sechs isomere Aldotetrosen möglich und zwar vier active und zwei racemische Formen. Von diesen ist noch keine bekannt. In der Form ihres Osazons hat E. Fischer zwar eine *i*-Erythrose durch Oxydation des natürlichen *i*-Erythrits[2]) und durch Condensation von Glykolaldehyd[3]) gewonnen, aber im ersten Fall bildet sich dieses Osazon aus einem Gemisch von Aldose und Ketose, im zweiten Fall aus einem nicht näher untersuchten racemischen Zucker.

Welche der activen Tetrosen die von mir durch Abbau der *d*-Arabonsäure erhaltene nun ist, ergiebt sich einerseits aus theoretischen Betrachtungen, anknüpfend an ihre Herkunft aus *d*-Glucose, andererseits aus dem glatten Uebergang der *d*-Erythrose in *i*-Erythrit unter geeigneten Reductionsbedingungen, wie ich sie weiter unten beschreiben werde.

Der Abbau der Aldosen resp. der diesen entsprechenden Säuren durch Oxydation erfolgt so, dass das Carboxyl als Kohlensäure abgespalten und die ihm zunächst stehende Alkoholgruppe zur Aldehydgruppe oxydirt wird. Dies folgt aus dem von mir beschriebenen Uebergang (l. c.) der *d*-Gluconsäure in *d*-Arabinose und dessen Analogie mit dem von Wohl durchgeführten Abbau[4]). Dementsprechend

[1]) Diese Berichte 31, 1573; 32, 550. [2]) Diese Berichte 20, 1090.
[3]) Diese Berichte 25, 2549. [4]) Diese Berichte 26, 743.

muss die *d*-Erythrose neben der Aldehydgruppe die der primären Alkoholgruppe zugehörige Hälfte des Glucosemoleküls enthalten.

Am besten zeigen die übersichtlichen Formeln E. Fischer's diese Beziehungen und insbesondere den schrittweisen Abbau der *d*-Glucose zur *d*-Erythrose, welcher nothwendig in dem Reductionsproduct des letzten Gliedes zum *i*-Erythrit führen musste.

COH			
H·OH	COH		
HO·H	HO·H	COH	CH_2.OH
H·OH	H·OH	H·OH	H·OH
H·OH	H·OH	H·OH	H·OH
CH_2.OH	CH_2.OH	CH_2.OH	CH_2.OH
d-Glucose	*d*-Arabinose	*d*-Erythrose	*i*-Erythrit.

Man sieht hieraus, dass die *d*-Erythrose die eine der beiden zum *i*-Erythrit gehörigen activen Tetrosen ist, und ich habe, um diese Beziehung zur Geltung zu bringen, den zuerst von E. Fischer für das Oxydationsproduct aus *i*-Erythrit[1]) gebrauchten Namen »Erythrose« wieder benutzt; zu Folge ihrer Beziehung zur *d*-Glucose gehört sie einer *d*-Reihe an und heisst deshalb »*d*«-Erythrose, ohne Rücksicht auf ihre wirkliche Drehung des polarisirten Lichtes.

Die Bereitung des *d*-Erythrosesyrups aus den Oxydationsproducten des *d*-arabonsauren Calciums geschah in derselben Weise, wie sie mich bei der *d*-Arabinose zum Ziele geführt hatte[2]); ihre Reindarstellung war mir aber erst möglich, als ich das Benzylphenylhydrazon derselben isolirt hatte und nunmehr das gemeinschaftlich mit Hrn. Ollendorf[3]) ausgearbeitete Verfahren der Spaltung mit Formaldehyd anwenden konnte. Ich erhielt den Zucker auch so bis jetzt zwar nicht krystallisirt, aber seinen Eigenschaften und seiner Darstellungsweise zu Folge dürfte an seiner Reinheit kaum zu zweifeln sein, um so mehr, als er sich nahezu quantitativ in das Benzylphenylhydrazon zurückverwandeln lässt. Die Reduction des Zuckers giebt, wie bereits bemerkt, nahezu quantitativ *i*-Erythrit, dessen Identität mit dem natürlichen Erythrit ich durch eingehenden Vergleich festgestellt habe. Die Oxydation mit Brom liefert die *d*-Erythronsäure, eine einbasische Trioxybuttersäure. Ihre Isolirung gelang mir zuerst nur in Form ihres Brucin- und Strychnin-Salzes, die beide recht hübsch krystallisiren und sich am ehesten zum Nachweis der Säure eignen dürften. Aus dem Brucinsalz erhielt ich später ein Calcium- und Baryum-Salz, sowie ein krystallisirtes Hydrazid und ein Lacton der Säure.

Unter den Oxydationsproducten der Fructose haben Börnstein und Herzfeld[4]), sowie Herzfeld und Winter[5]) bereits eine Tri-

[1]) Diese Berichte **20**, 1090.
[2]) Diese Berichte **32**, 550.
[3]) Diese Berichte **32**, 3234.
[4]) Diese Berichte **18**, 3353.
[5]) Diese Berichte **19**, 390.

oxybuttersäure aufgefunden und in Form ihres Calciumsalzes und Baryumsalzes beschrieben. Da diese Säure der Theorie zu Folge mit der *d*-Erythronsäure identisch sein musste, während sie nach den Angaben dieser Forscher entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen sollte und auch kleine Differenzen in den Eigenschaften des an und für sich wenig charakteristischen Calciumsalzes aufwies, so habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Meusser deren Arbeit nachgeprüft und dabei gefunden, dass die »Trioxybuttersäure« in der That mit der *d*-Erythronsäure identisch ist.

Damit dürfte zugleich auch die Identität der von Lippmann[1]) in den Melassen der Zuckerfabriken aufgefundenen Trioxybuttersäure mit der *d*-Erythronsäure wahrscheinlich gemacht sein.

Eine andere Säure, und zwar die *r*-Erythronsäure, ist jedenfalls die von Lamparter[2]) und von Sell[3]) durch Oxydation des *i*-Erythrits mit Salpetersäure bezw. Platinmohr dargestellte sogenannte Erythroglucinsäure, und ebenso dürfte die ziemlich ungenügend beschriebene Säure Colson's[4]) aus Crotonylenbromid hierher gehören, während für die von Hecht und Iwig[5]) und von Dafert[6]) durch Oxydation von Mannit erhaltenen Säuren die Frage nach ihrer Zugehörigkeit sich nicht entscheiden lassen, da sie experimentell zu ungenügend untersucht sind.

Ebenso wie die *d*-Arabinose beabsichtige ich, auch die *l*- und *r*-Arabinose, sowie die *l*-Xylose abzubauen, um so die Mehrzahl der noch unbekannten Tetrosen, sammt den zugehörigen Trioxybuttersäuren, zu isoliren und von hier aus zu den activen Glycerinaldehyden zu gelangen.

d-Erythrose.

50 g arabonsaures Calcium wurden in 100 ccm Wasser gelöst, etwas abgekühlt und mit der 1½ Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Nach Zusatz von 8 ccm Ferriacetatlösung tritt die durch reichliche Kohlensäureentwickelung sich kundgebende Reaction ein und ist nach einigen Stunden beendet. Die klar filtrirte, leicht gelb gefärbte Lösung wird im Vacuum bei ca. 90° zum dicken Syrup eingedampft; dieser wird mit absolutem Alkohol ausgeknetet, bis er pulvrig wird, und dasselbe wird noch zweimal wiederholt, nachdem er zuvor in möglichst wenig Wasser gelöst worden ist. Die alkoholischen Auszüge, welche ein 5 g Traubenzucker entsprechendes Reductionsvermögen zeigen, werden alle zusammen im Vacuum eingeengt. Den hinterbleibenden Syrup löst man in 100 ccm warmem, absolutem Alkohol, entfernt durch Aufkochen noch

[1]) Die deutsche Zuckerindustrie 11, 523. [2]) Ann. d. Chem. 134, 260.
[3]) Zeitschrift für Chemie 1866, 12. [4]) Compt. rend. 104, 113.
[5]) Diese Berichte 19, 469. [6]) Diese Berichte 19, 911.

etwas gelöst gebliebenes, ameisensaures Calcium und erhält dann nach dem Verdampfen des Alkohols im Vacuum ein fast völlig farbloses und aschefreies Product, das schon ziemlich reine Erythrose ist. Es enthält noch geringe Mengen eines anderen Zuckers — wahrscheinlich einer Ketotetrose —, der bei der Oxydation der Erythrose mit Brom erhalten bleibt und danach ein Osazon liefert, welches mit dem der d-Erythrose identisch ist.

Die Ausbeute an Roh-Erythrose beträgt nur etwa 5 g aus 50 g arabonsaurem Calcium; doch lassen sich aus den mit Alkohol ausgekneteten Calciumsalzen durch Lösen in wenig Wasser, Absaugen und Auswaschen des auskrystallisirten Salzes, 15—20 g arabonsaures Calcium zurückgewinnen.

Um aus dieser Roh-Erythrose den reinen Zucker zu gewinnen, versuchte ich, ein Oxim, Phenylhydrazon, Glucosid oder Mercaptal darzustellen, ohne jedoch mein Ziel zu erreichen.

Mit Benzylphenylhydrazin aber erhielt ich das gut krystallisirende

Benzylphenylhydrazon der *d*-Erythrose.

Zur Darstellung giebt man zu der vorher mit Fehling'scher Lösung titrirten alkoholischen Zuckerlösung die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin, indem man das Reductionsvermögen der Erythrose als gleich mit demjenigen der Glucose annimmt. Die Mischung lässt man einige Stunden stehen, verdampft dann den Alkohol im Vacuum und nimmt den Rückstand mit heissem Benzol auf; es hinterbleibt dabei ein wenig brauner, aschereicher Syrup. Das Benzol versetzt man mit der Hälfte seines Volumens Ligroïn, filtrirt von den abgeschiedenen, braunen Flocken rasch ab und lässt zur Krystallisation stehen. Binnen Kurzem erscheint dann das Hydrazon in feinen, fast weissen, beiderseits scharf zugespitzten, biegsamen Nadeln, die, im Vacuum bei 60° getrocknet, bei 105.5° (corr.) schmelzen. Aus 50 g arabonsaurem Calcium erhält man so 7.5—8.0 g Benzylphenylhydrazon.

0.2051 g Sbst.: 0.5101 g CO_2, 0.1270 g H_2O.

0.2220 g Sbst.: 17.6 ccm N (14°, 759.5 mm).

$C_{17}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 67.84, H 6.88, N 9.31.

Gef. » 67.77, » 6.98, » 9.38.

Eine Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichts ergab

$$\alpha_D = -2.78°,$$

(p = 10.318, d = 0.8428 in 95-procentigem Alkohol)

also specifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -32°$.

Das Hydrazon ist fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol und absolutem Alkohol. Zum Umkrystallisiren und Waschen verwendet man am besten Benzol, dem ½ Vol. Ligroïn zugesetzt wird.

Um aus dem Hydrazon den Zucker zurückzugewinnen, versuchte ich zunächst die Spaltung mit Salzsäure, aber ohne Erfolg. Die Spaltung nach dem Herzfeld'schen Verfahren war stets erst nach etwa einstündigem Kochen mit Benzaldehyd vollständig und lieferte stark braun gefärbte, total veränderte Syrupe zurück. Die Spaltung mit Formaldehyd aber führte mich in befriedigender Weise zum Ziel. Zu dem Zweck wird 1 Theil Hydrazon in 2 Theilen 40-procentiger Formaldehydlösung gelöst und am Wasserbade erhitzt. Nach etwa 5 Minuten macht sich eine reichliche Abscheidung des öligen, leicht gelb gefärbten Formaldehydbenzylphenylhydrazons bemerkbar, die nach etwa 20 Minuten beendet ist. Die Lösung wird nun wiederholt ausgeäthert und in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft; den bleibenden Syrup nimmt man nochmals mit etwas Wasser auf und dampft die Lösung wieder ein. War der Formaldehyd frisch und das Hydrazon rein, so resultirt ein farbloser, in absolutem Alkohol vollständig löslicher Syrup, in welchem auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein Formaldehyd mehr nachweisbar ist. Sollte noch etwas Formaldehyd in Form von Metaformaldehyd zugegen sein, so lässt sich dieser durch Lösen des Syrups in absolutem Alkohol und Abfiltriren des abgeschiedenen Aldehyds leicht entfernen.

Der so gereinigte und über Phosphorpentoxyd getrocknete Zucker zeigt Multirotation. Die beobachtete Drehung betrug in wässriger Lösung im 1 dm-Rohr beobachtet 10 Minuten nach der Darstellung $\alpha_D = +0.12^0$ und nach drei Tagen $\alpha_D^{20} = -1.66^0$ ($d = 1.0377$, $c = 11.03$ pCt.), woraus sich die specifische Drehung berechnet:

Anfangs $[\alpha]_D^{20}$ = nahe $+1^0$ und zu Ende $[\alpha]_D^{20}$ = nahe -14.5^0.

In einer mit 1.5 pCt. Schwefelsäure versetzten, 3.35 pCt. Erythrose enthaltenden Lösung wurde diese Enddrehung schon nach einigen Stunden beobachtet, doch färbt sich eine solche Lösung rasch gelbbraun in Folge Zersetzung.

Die *d*-Erythrose reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte ziemlich langsam, dagegen schon in gelinder Hitze sehr energisch. Durch Hefe wird sie nicht vergohren.

Mit Phenylhydrazin in gewöhnlicher Weise erhitzt, liefert sie das

d-Erythrose-Osazon

zunächst als Oel, das aber nach dem Erkalten zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt; durch Auskochen mit Wasser erhält man es in Form rein gelber, biegsamer Nadeln, die am besten noch aus Benzol umkrystallisirt werden. Es schmilzt, rasch erhitzt, bei 164° (corr.). Bei 165° zersetzt es sich.

0.1129 g Sbst.: 18.1 ccm N 15°, 747 mm B.

$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 18.79. Gef. N 18.45.

Emil Fischer[1]) fand für das Osazon der *r*-Erythrose den Schmp. zu 166—168° (uncorr.)

i-Erythrit aus *d*-Erythrose.

Zur Darstellung des *i*-Erythrits braucht man nicht von der reinen Erythrose auszugehen, sondern kann den Rohsyrup direct verwenden.

Man löst zu dem Zweck den Syrup in der zwanzigfachen Menge Wasser, kühlt die Lösung mit Eis, leitet Kohlensäure ein und setzt allmählich 3-procentiges Natriumamalgam zu, indem man durch ein gut gehendes Rührwerk für ständige Bewegung sorgt. Nach 2—3 Tagen ist das Reductionsvermögen nahezu verschwunden. Man filtrirt nun von dem ausgeschiedenen Natriumbicarbonat ab, neutralisirt die Lösung mit Schwefelsäure, dampft ein und zieht den Rückstand mit heissem, gewöhnlichem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird nochmals eingedampft und nun wird der Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol aufgenommen. Hieraus krystallisirt der *i*-Erythrit nach einigen Tagen oder Wochen von selbst in grossen, wasserhellen Krystallen. Beim Reiben mit einigen fertigen Krystallen erscheint er sofort; auch durch Destillation des Syrups im Vacuum bei ca. 13 mm Druck erhält man über 210° eine rasch krystallisirende Fraction von *i*-Erythrit. Aus 5 g durch das Reductionsvermögen angezeigtem Zucker erhält man ca. 4 g *i*-Erythrit.

Derselbe schmilzt, aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt und über Phosphorpentoxyd getrocknet, bei 120° (corr.), besitzt sehr süssen Geschmack, löst sich in Wasser sehr leicht, in gewöhnlichem Alkohol schwer und in Aether garnicht und erweist sich gegen polarisirtes Licht vollkommen inactiv, sowohl mit als ohne Boraxzusatz.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung ergab für $p = 2.786$ und $t = 0.460°$ die Zahl 115, während die Theorie 122 verlangt.

0.2278 g Sbst.: 0.3277 g CO_2, 0.1703 g H_2O.

$C_4H_{10}O_4$. Ber. C 39.34, H 8.20.

Gef. » 39.24, » 8.30.

Aus diesen Daten folgt, dass hier ein *i*-Erythrit vorliegt. Dass er mit dem natürlichen identisch sein würde, war aus theoretischen Gründen zu erwarten. Da aber Lamy[2]) den Schmelzpunkt des Erythrits zu 112° angiebt, während Liebermann[3]) 126° (uncorr.) fand, so war erst eine Neubestimmung des Schmelzpunkts nöthig. Ich habe deshalb ein von Schuchardt bezogenes Präparat aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

[1]) Emil Fischer, diese Berichte 20, 1090.

[2]) Lamy, Ann. d. Chim. (3) 35, 138.

[3]) Liebermann, diese Berichte 17, 873.

Der natürliche Erythrit schmolz bei 120° (corr.). Genau zu gleicher Zeit schmilzt aber auch der synthetisch erhaltene und ein Gemenge beider, sodass demnach an der Identität der beiden nicht zu zweifeln ist.

d-Erythronsäure.

Die aus 50 g arabonsaurem Calcium erhaltene Roh-Erythrose wird in 150 ccm Wasser gelöst und allmählich mit 15 g Brom versetzt. Nach 12-stündigem Stehen kocht man das Brom weg, kühlt dann sofort mit Eis ab, entfernt den Bromwasserstoff zum grössten Theil mit aufgeschlämmtem Bleicarbonat, den letzten Rest mit Silberoxyd, fällt die gelösten Stoffe mit Schwefelwasserstoff und dampft die Lösung der Säure im Vacuum völlig ein, wobei man die Temperatur zuletzt bis auf 60° steigert. Den Rückstand nimmt man mit 50 ccm Wasser auf, erhitzt die Lösung auf dem Wasserbade und setzt nun so lange Brucin zu, bis die Reaction dauernd alkalisch bleibt. Den Ueberschuss an Brucin entfernt man nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Chloroform, dampft dann die Lösung des Brucinsalzes zum dünnen Syrup ein und setzt 100 ccm heissen, absoluten Alkohol zu. Man kühlt unter kräftigem Schütteln ab, filtrirt von der braunen, flockigen Fällung und lässt stehen. Binnen Kurzem erscheint dann das Brucinsalz in leicht gelb gefärbten, hübschen Prismen, deren Menge sich durch Aetherzusatz und Beseitigung der dadurch zuerst abgeschiedenen Flocken noch beträchtlich vermehren lässt.

Um das Salz ganz farblos zu erhalten (was für die Weiterverarbeitung jedoch nicht erforderlich ist), löst man es nochmals in Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und dampft sie am Wasserbad ein. Die zurückbleibende Krystallmasse wird aus wenig Wasser und der zehnfachen Menge absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das so gereinigte und bei ca. 70° im Vacuum getrocknete Salz ergab bei der Bestimmung des optischen Drehungsvermögens

$$\alpha_D^{20} = -0.95 \text{ (d} = 1.011, \text{ c} = 3.99 \text{ pCt.)},$$

woraus sich für die specifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = -23.5^\circ$$

berechnet, während für die Brucinsalze optisch inactiver Säuren $[\alpha]_D$ etwa bei -34° liegt [1]). Es zersetzt sich bei ca. 215°, löst sich sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, sehr wenig in absolutem Alkohol, garnicht in Chloroform, Aether, Aceton u. s. w.

0.1278 g Sbst.: 6.1 ccm N (25.5°, 760 mm).

$C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_8O_5$. Ber. N 5.29. Gef. N 5.36.

Das Strychninsalz lässt sich in ganz derselben Weise gewinnen, krystallisirt jedoch in viel weniger deutlich ausgebildeten Formen.

[1]) Tykociner, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 1, 148.

Die freie Säure erhält man durch Zerlegen des Brucinsalzes mit Baryumhydroxyd, Entfernen des Brucins durch Ausschütteln mit Chloroform und des Baryums mit Schwefelsäure — in wässriger Lösung.

Dieselbe dreht stark links, gleichgültig, ob sie heiss oder kalt aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wurde, während sie Herzfeld und Richter (l. c.) rechtsdrehend fanden.

Dass hier wirklich die freie Säure und nicht etwa ihr Lacton vorliegt, ergab eine Titration der aus dem Brucinsalz durch $^1/_{10}$-norm. Salzsäure freigemachten Säure mit $^1/_{10}$-norm. Kalilauge, wobei Lakmus als Indicator verwendet wurde. Es wurde zur Rücktitration nahezu dieselbe Menge Kalilauge verbraucht, die vorher als Salzsäure zugesetzt worden war.

Beim Eindampfen der Lösung im Vacuum sowohl, wie auf dem Wasserbade erhält man nach dem Erkalten das gut krystallisirende

d-Erythronsäure-Lacton

als harte Krystallmasse. Dasselbe lässt sich, nachdem es durch Aufstreichen auf Thon völlig trocken geworden ist, aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und erscheint daraus wieder in farblosen, derbprismatischen Formen vom Schmp. 103° (corr.).

0.1552 g Sbst.: 0.2311 g CO_2, 0.0741 g H_2O.

$C_4H_6O_4$. Ber. C 40.68, H 5.08.
Gef. » 40.61, » 5.31.

Eine Bestimmung der specifischen Drehung ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = -73.3°.$$

(c = 8.0381, d = 1.0317, $\alpha_D = -6.08°$.)

Die Grösse dieser Drehung bleibt constant.

Durch längeres Kochen der reinen Säure mit den Carbonaten des Calciums, Baryums, Cadmiums, Zinks, Kupfers und Bleis habe ich die neutralen Salze dieser Metalle hergestellt. Da aber keines derselben weder beim Verdunsten noch beim Eindampfen der Lösung freiwillig krystallisirte, so habe ich das Calcium- und Baryum-Salz in der von Börnstein und Herzfeld (l. c.) angegebenen Weise mit absolutem Alkohol gefällt und gepulvert.

Das so dargestellte Calciumsalz wurde mit Aether gewaschen und nach dem Verdunsten des Aethers an der Luft sofort analysirt.

0.1919 g Sbst.: 0.0194 g H_2O, 0.0308 g CaO.

$(C_4H_7O_5)_2Ca + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.04, Ca 11.56.
Gef. » 10.11, » 11.46.

Es enthält also zwei Moleküle Wasser, während es nach Börnstein und Herzfeld vier Moleküle enthalten soll, von denen zwei bei längerem Liegen an der Luft weggehen; auch ist es völlig luft-

beständig und lässt sich bei 100° trocknen, ohne sich, wie diese Herren angeben, dabei zu hohlen Tröpfchen aufzublähen.

Eine Bestimmung der specifischen Drehung in wässriger Lösung ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = +8.2°,$$

$$(c = 9.032,\ d = 1.045,\ \alpha_D = +0.77°).$$

Für das Baryumsalz fand ich wie die genannten Herren die Formel $(C_4H_7O_5)_2Ba + 2\,H_2O$.

Ber. Ba 30.92. Gef. Ba 30.52.

Erhitzt man die Säure oder das Lacton mit der berechneten Menge Phenylhydrazin $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade, so erhält man das

d-Erythronsäure-Phenylhydrazid.

Am besten verdampft man die Lösung auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand mit heissem Essigester aus. Aus der Essigesterlösung krystallisirt, wenn dieselbe hinreichend concentrirt ist, das Hydrazid in dichten Drusen prismatischer Blättchen, die bei 128° (corr.) schmelzen.

Das Hydrazid ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol und wird am besten aus Essigester umkrystallisirt.

0.1210 g Sbst.: 13.2 ccm N (22°, 763.5 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.40.

Seine specifische Drehung beträgt:

$$[\alpha]_D^{20} = +17.5°,$$

$$(c = 3.458,\ d = 1.0091,\ \alpha_D = +0.61°).$$

d-Erythronsäure aus Fructose
(gemeinschaftlich mit Hrn. Meusser).

Die Oxydation der Fructose führten wir genau in der von Börnstein und Herzfeld angegebenen Weise (l. c.) mit Quecksilberoxyd und Barythydrat aus, entfernten dann das Baryum mit Schwefelsäure, etwas gelöstes Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und dampften die Lösung zum Syrup ein. Diesen zerrieben wir mit so viel Kieselsäure, dass ein trocknes Pulver resultirte, und extrahirten im Soxhlet-Apparat je 24 Stdn. erst mit absolutem Aether, dann mit 5 pCt. absoluten Alkohol enthaltendem Essigester und endlich mit gewöhnlichem Alkohol. Wir erreichten auf diese Weise eine bequeme und zugleich glatte Trennung der verschiedenartigen, bei der Oxydation entstandenen Producte. Die Trioxybuttersäure fand sich, neben einer anderen Substanz, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, im Essigesterauszug. Den beim Verdampfen des Essigesters bleibenden Syrup neutralisirten wir mit Calciumcarbonat und verarbeiteten die Lösung in der von den genannten Herren angegebenen Weise auf das Calciumsalz der Trioxybuttersäure. Dabei erzielten

wir aber eine sehr geringe Ausbeute; doch liess sich feststellen, dass das Salz im Drehungsvermögen dem oben beschriebenen Calciumsalze annähernd entsprach. Sicherer gelingt der Nachweis der Säure in Form ihres Brucinsalzes. Der bei der Oxydation resultirende Syrup wird in der Wärme mit Brucin versetzt, bis er dauernd alkalisch bleibt. Das überschüssige Brucin wird dann mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung des Brucinsalzes wird auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup verdampft, mit heissem, absolutem Alkohol ausgekocht und mit $^1/_4$ Vol. Aether versetzt. Durch Schütteln lässt sich die Lösung rasch klären und liefert, durch einige Krystalle angeregt, binnen Kurzem das Brucinsalz in wohlausgebildeten Krystallen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man es rein in den für das erythronsaure Brucin charakteristischen Formen.

Seine specifische Drehung betrug:

$$[\alpha]_D^{20} = -23^0,$$

$$(d = 1.012,\ c = 3.79,\ \alpha_D = -0.88^0),$$

während ich oben für das Brucinsalz der *d*-Erythronsäure eine specifische Drehung von -23.5^0 beobachtet hatte.

Damit ist erwiesen, dass die bei der Oxydation der Fructose sich bildende Trioxybuttersäure der HHrn. Börnstein und Herzfeld mit der *d*-Erythronsäure identisch ist; — freilich sind die Quantitäten der gebildeten Säure relativ recht geringe, und in Anbetracht dessen ist es wohl erklärlich, dass den genannten Forschern die völlige Reindarstellung ihrer Verbindungen Schwierigkeiten gemacht hat. Daraus dürften sich die Abweichungen ihrer Angaben von den meinigen erklären.

546. H. v. Pechmann: Studien über Cumarine. I Ueber das Verhalten der Amidophenole gegen Acetessigester.

[Aus dem chemischen Univ.-Laboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 28. December.)

Im Jahre 1883 fanden C. Duisberg und ich[1]), dass Phenole mit Acetessigester und ähnlich zusammengesetzten β-Ketonsäureestern zu Cumarinen condensirt werden können. Es wurde damals auch beobachtet, dass die verschiedenen Phenole bezüglich der Neigung zur Cumarinbildung sich verschieden verhalten. Am glattesten verläuft die Reaction, wenn das Phenol Hydroxyle in der Metastellung enthält, also mit Resorcin, Orcin, den Trioxybenzolen u. s.w., weniger

[1]) Diese Berichte 16, 2119.

leicht bei anderen Phenolen. Substituenten negativer Natur scheinen sie ganz zu verhindern, denn Hrn. Stud. E. v. Krafft gelang es mittels der üblichen Methoden nicht, die drei Nitrophenole oder die drei Oxybenzoësäuren mit Acetessigester zu Cumarinen zu condensiren.

Ueber das Verhalten der Amidophenole gegen Acetessigester liegt, soviel ich weiss, nur eine Beobachtung von Hantzsch[1]) vor, wonach *o*-Amidophenol sich mit Acetessigester zu einer lockeren Anhydroverbindung vereinigt, welche leicht wieder in ihre Componenten gespalten wird. Da *m*- und *p*-Amidophenol ebenfalls durch die Amidogruppen auf Acetessigester einwirken können, so wird man, um die Fähigkeit der Amidophenole zur Cumarinbildung zu ermitteln und um die Versuchsbedingungen nicht unnöthigerweise zu complíciren, statt der freien Amidophenole die leicht zugänglichen Dimethylamidophenole benutzen.

Verhalten der drei Dimethylamidophenole gegen Acetessigester.

Ueber das Verhalten des *m*-Dimethylamidophenols gegen Acetessigester ist vorläufig[2]) berichtet worden, dass diese Verbindungen unter der Einwirkung alkoholischer Chlorzinklösung sich zu Dimethylamido-β-methylcumarin condensiren, und der Mechanismus dieser Reaction derselbe ist wie bei der Umbelliferonsynthese aus Resorcin und Acetessigester. Nach Versuchen, welche ich unter der Mithülfe des Hrn. E. v. Krafft ausgeführt habe, zeigen die Dimethylamidophenole der *o*- und *p*-Reihe ein ganz anderes Verhalten, indem sie mit Acetessigester und alkoholischem Chlorzink kein oder möglicherweise nur minimale Mengen Cumarin geben[3]).

[1]) Diese Berichte 16, 1949. [2]) Diese Berichte 30, 277.

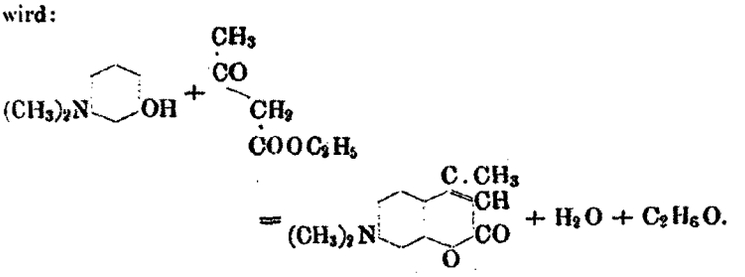
[3]) Griess, diese Berichte 13, 246, welcher sich eingehender mit den Methylderivaten der Amidophenole beschäftigte, hat *o*-Dimethylamidophenol beschrieben, die *p*-Verbindung hat er aber nicht erhalten. Die Darstellung des *p*-Dimethylamidophenols gelang folgendermaassen ohne Schwierigkeiten: 50 g *p*-Amidophenol wurden mit 200 g Jodmethyl, 130 g Soda und 750 g Wasser 6—8 Stunden unter Rückfluss erwärmt und dann kalt filtrirt. Als hierauf das Filtrat auf ca. 300 ccm eingeengt wurde, krystallisirten beim Erkalten etwa 80 g des auch von Griess erwähnten Trimethylphenolammoniumjodids aus. Dieses wurde aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt und der trocknen Destillation bei 30 mm Druck unterworfen. Dabei wurde zuerst Jodmethyl abgespalten und nachher ging ein farbloses Oel über, welches leicht erstarrte. Es bestand aus einem Gemenge von Dimethylamidophenol mit sehr wenig Dimethylamidoanisol, welch' Letzteres Griess bei der trocknen Destillation unter Luftdruck als alleiniges Product erhalten hatte. Zur Trennung wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt, von dem darin unlöslichen Anisol abfiltrirt und aus dem alkalischen Filtrat mit Kohlensäure das Phenol ausgefällt. Es wurde in Aether aufgenommen

Daraus geht hervor, dass auch bei den Dimethylamidophenolen nur die Metaverbindung mit Acetessigester glatt ein Cumarin liefert. Wie das *m*-Dimethylamidophenol verhält sich die Diäthylverbindung. Der Acetessigester kann durch seine Substitutionsproducte ersetzt werden.

p-Dimethylamido-β-methylumbelliferon,

welches in glatter Reaction aus *m*-Dimethylamidophenol und Acetessigester entsteht und leicht in beliebigen Mengen dargestellt werden kann, wurde zur Feststellung der allgemeinen Eigenschaften der basischen Cumarine zuerst ausführlicher studirt. Die bisher bekannten basischen Cumarine, das *m*-Amidocumarin von Frapolli und Chiozza[1]), und zwei Amidomethoxycumarine von Biginelli[2]), sind in dieser Hinsicht noch nicht bearbeitet worden. Die Resultate der von Hrn. Max Schaal[3]) ausgeführten Untersuchung sind die folgenden:

Die Bildung der Verbindung erfolgt jedenfalls in der Weise, dass zuerst die Ketogruppe des Acetessigesters in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe des *m*-Dimethylamidophenols eingreift und dann unter Austritt von Wasser und Alkohol der Cumarinring geschlossen wird:



Die Verbindung des Ketonkohlenstoffatoms des Acetessigesters mit dem Benzolring kann an zwei Stellen stattfinden, entweder in der *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe oder in der *p*-Stellung dazu. Der letztere, in obiger Gleichung dargestellte Fall, in welchem die Dimethylamidogruppe die Umbelliferonstellung hat, ist der zutreffende, weil nach Versuchen des Hrn. Otto Schwarz das näm-

---

und schliesslich im Vacuum destillirt. In frisch destilliertem Zustande farblose, an der Luft rasch dunkel werdende Krystalle. Schmp. 74—76°, Sdp. 165° bei 30 mm.

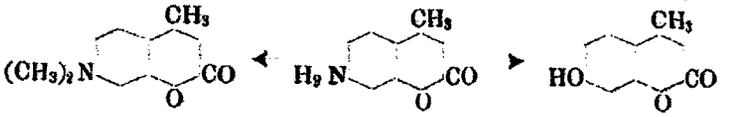
$C_8H_{11}ON$. Ber. C 70.1, H 8.0, N 10.2.
Gef. » 70.0, » 8.1, » 10.5.

[1]) Ann. d. Chem. 95, 253. Siehe auch Gattermann, diese Berichte 27, 1937, und Täge, Beilstein II, 1631.

[2]) Centralblatt 68 [1897, II], 1147.

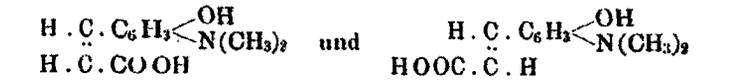
[3]) Ueber basische Cumarine, Dissertation, Tübingen 1898.

liche Dimethylamidocumarin entsteht, durch Methylirung des Amidocumarins, welches durch salpetrige Säure in Umbelliferon übergeht:



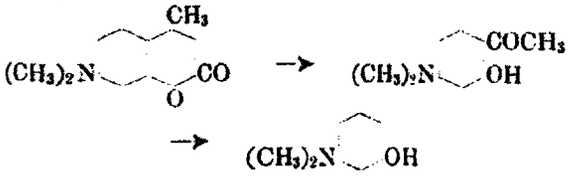
Die Stellung der stickstoffhaltigen Gruppe im Dimethylamido-β-methylcumarin sollte anfänglich nach der Methode ermittelt werden, welche v. Pechmann und Duisberg beim β-Methylumbelliferon angewandt haben. Darnach war der Cumalinring zu sprengen, die entstehende Oxyzimmtsäure im Hydroxyl zu methyliren und dann zu einer substituirten Benzoësäure abzuoxydiren. Dieses Ziel konnte aber nicht erreicht werden, weil das Amidocumarin gegen Kali oder gegen Kali und Jodmethyl ein ganz anderes Verhalten als Cumarin und die Oxycumarine zeigt. Zwar kann es beim Kochen mit Kali in das Salz der Cumarinsäure verwandelt werden, was daraus folgt, dass es dabei in Lösung geht, aber Säuren fällen daraus unverändertes Cumarin. Ebenso wenig wie die Ueberführung in die Cumarsäure gelang die gleichzeitige Alkylirung der Hydroxylgruppe.

Das verschiedene Verhalten der Oxycumarine und des Dimethylamidocumarins in der Neigung zur Bildung der stabilen Cumarsäure findet eine einfache Erklärung, wenn man die Isomerie der *o* Cumarsäure und der Cumarinsäure sterisch auffasst. Bei der Oxycumarinsäure erscheinen dann Cis- und Trans-Form ungefähr gleich begünstigt, von den zwei stereoisomeren Amidocumarinsäuren



kann aber die erstere, die Cisform, in Folge der Affinität zwischen Carboxyl- und Dimethylamido-Gruppe, die stabilere sein und dadurch das Auftreten der nicht zur Lactonbildung geneigten Transform, d. h. der beständigen Cumarsäure, erschwert oder verhindert werden.

In der Kalischmelze liefern die Cumarine bekanntlich das zu Grunde liegende Phenol, Umbelliferon z. B. giebt Resorcin. Aus den im Cumarinring β-alkylirten Cumarinen entstehen ausserdem Oxyketone, aus β-Methylumbelliferon z. B. erhält man Resacetophenon. Ein analoges Verhalten zeigt das Dimethylamido-β-methylcumarin, aus welchem in der Kalischmelze Dimethylamidooxyacetophenon und Dimethylamidophenol entstehen:



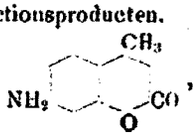
Die Ketonbildung tritt jedoch in dem Maasse zurück, dass die geringen zugänglichen Mengen zur Ermittelung der relativen Stellung der Dimethylamidogruppe durch Abbau zu einer substituirten Benzoësäure unzureichend waren. Als Hauptproduct der Reaction trat vielmehr eine schön krystallisirende, sehr beständige Verbindung auf, welche noch nicht aufgeklärt ist; den Analysen zu Folge ist sie ein doppelmolekulares Hydrocumaronderivat. Näheres darüber findet sich in der folgenden Mittheilung.

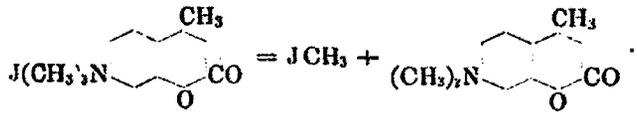
Eine weitere charakteristische Reaction des Cumarins besteht in der Fähigkeit, an die Aethylenbindung des Lactonringes Brom zu addiren; das Additionsproduct geht durch einmalige Bromwasserstoffabspaltung in Bromcumarin und dieses durch nochmaligen Bromwasserstoffverlust bekanntlich in Cumarilsäure über. Diese Reactionen sind auf das Dimethylamidocumarin übertragen und daraus ein Dibromid, ferner Dimethylamido-β-methylbromcumarin, Dimethylamido-β-methylcumarinsäure und daraus Dimethylamido-β-methylcumaron erhalten worden.

Salpetersäure verwandelt das Dimethylamidocumarin in gelbe Nitroderivate.

p-Amido-β-methylcumarin.

Während *m*-Monomethylamidophenol wie die Dimethylverbindung mit Acetessigester ohne Nebenreactionen zu einem Cumarin condensirt werden kann, liefert *m*-Amidophenol nach Versuchen des Hrn. Otto Schwarz[1]) zwar ebenfalls ein solches, jedoch neben einer Anzahl von anderen Reactionsproducten.

In dem Amidocumarin,  , nimmt die Amidogruppe die Umbelliferonstellung ein, weil es durch salpetrige Säure in Umbelliferon übergeführt wird. Die Amidogruppe kann acylirt und (im Rohr) alkylirt werden. Mit Jodmethyl erhält man nicht ein Monomethylderivat, sondern selbst bei unzureichenden Mengen Jodmethyl, neben unveränderter Aminbase und etwas Dimethylproduct, das schön krystallisirende β-Methylcumarintrimethylammoniumjodid, welches bei der trocknen Destillation glatt in Jodmethyl und das Dimethylamido-β-methylcumarin aus Dimethylamidophenol und Acetessigester zerfällt:



[1]) Die Condensationsproducte von *m*-Amidophenol und Acetessigester. Dissertation, Tübingen 1899.

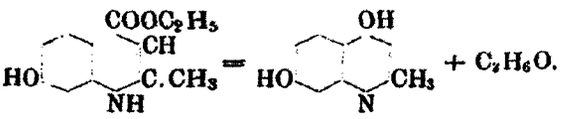
Ueber die Einwirkung von m-Amidophenol auf Acetessigester.

Es wurde eben angedeutet, dass bei der Einwirkung von *m*-Amidophenol auf Acetessigester ausser Amido-β-methylcumarin noch andere Producte entstehen. Auf dieses Verhalten musste man von vornherein gefasst sein, denn eine einfache Ueberlegung zeigt, dass das Amidophenol 1. als substituirtes Phenol, 2. als substituirtes Anilin und 3. gleichzeitig als substituirtes Phenol und substituirtes Anilin mit Acetessigester reagiren kann. Die Untersuchung hat Folgendes ergeben.

1. Als Phenol liefert das *m*-Amidophenol mit Acetessigester das eben discutirte *p*-Amido-β-methylcumarin.

2. Als Anilin führt es zu den Hydroxylderivaten der Substanzen, welche aus Anilin und Acetessigester erhalten worden sind. Diese Reaction kann auf dreierlei Weise verlaufen.

a) Nach Conrad und Limpach[1]) vereinigen sich Anilin und Acetessigester im Wasserbade zu Phenylamidocrotonsäureester, welcher bei 250° unter Alkoholverlust in 4-Oxychinaldin verwandelt wird. *m*-Amidophenol sollte auf demselben Wege zu einem Dioxychinaldin führen. Unter der Einwirkung von alkoholischem Chlorzink entsteht dieser Körper aber nicht. Erwärmt man jedoch Amidophenol und Acetessigester für sich, so entsteht ein Oel, wahrscheinlich *m*-Oxyphenylamidocrotonsäureester, welcher bei höherer Temperatur unter Ringbildung in Alkohol und Dioxychinaldin zerfällt:

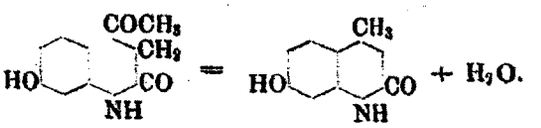


Das Carboxäthyl kann in zweierlei Weise in das Benzol eingreifen. Je nachdem dies in der *o*- oder *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl geschieht, entsteht 4.5- oder 4.7-Dioxychinaldin. Letzterer Fall, welcher durch obige Gleichung veranschaulicht ist, hat auf Grund der Erfahrungen bei ähnlichen Condensationen die grössere Wahrscheinlichkeit für sich; in Ermangelung des experimentellen Nachweises wird die Verbindung vorläufig als 4.7?-Dioxychinaldin bezeichnet.

b) Nach L. Knorr[2]) entsteht bei 150° aus Anilin und Acetessigester Acetylacetanilid, welches durch concentrirte Schwefelsäure unter Alkoholabspaltung zu Lepidon condensirt wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt *m*-Amidophenol gegen Acetessigester sowohl in Gegenwart von alkoholischem Chlorzink als beim Erhitzen auf 150° im Rohr, nur mit dem Unterschiede, dass die Reaction ohne dauernde

[1]) Diese Berichte 20, 944. [2]) Ann. d. Chem. 236, 69.

Bildung eines Zwischenproductes gleich bis zu einem Oxylepidon fortschreitet, wie dies Besthorn und Byvanck[1]) auch bei dem *m*-Phenylendiamin constatirt haben. Man wird aber annehmen können, dass — wenigstens in Abwesenheit von Chlorzink — intermediär *m*-Oxyacetylacetanilid entsteht und dieses weiter unter Wasseraustritt zum Oxylepidon condensirt wird:



Die Ringbildung kann auch hier in zweierlei Weise stattfinden, je nachdem die Carbäthoxylgruppe in *o*- oder *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl in den Benzolkern eingreift. Wahrscheinlicher ist der durch vorstehende Gleichung dargestellte letztere Fall, für welchen sich auch Besthorn und Byvanck bei der analogen Reaction zwischen *m*-Phenylendiamin und Acetessigester ausgesprochen haben. Weil die Constitution des neuen Oxylepidons, welches schon von Besthorn und Byvanck aus Amidooxylepidin und salpetriger Säure erhalten worden ist, noch nicht mit der nöthigen Sicherheit festgestellt ist, wird es einstweilen als 7?-Oxylepidon bezeichnet werden. Hr. Fritz Dempwolff ist damit beschäftigt, die Formel nachzuweisen. Die Bezeichnung Oxylepidon verdient wegen der Aehnlichkeit der Verbindung mit Carbostyril vor dem Namen Dioxylepidin den Vorzug.

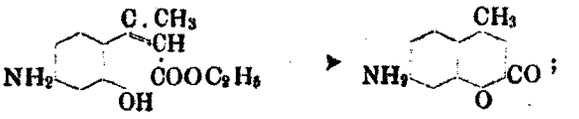
c) Das 7?-Oxylepidon entsteht, wie schon angeführt, auch beim Kochen von *m*-Amidophenol und Acetessigester mit alkoholischem Chlorzink. Weil dabei die intermediäre Entstehung eines Anilids wenig für sich hat, verläuft die Reaction wahrscheinlich ähnlich wie bei der Umbelliferonsynthese aus Resorcin und Acetessigester, und bei der Amidocumarinbildung aus Amidophenol und Acetessigester. Bei der Umbelliferonsynthese greift die Ketogruppe des Esters zuerst in den Benzolring, und zwar in *o*-Stellung zu der einen und in *p*-Stellung zu der anderen Hydroxylgruppe ein unter Bildung einer Dioxyzimmtsäure, welche unter Alkoholverlust in β-Methylumbelliferon übergeht:



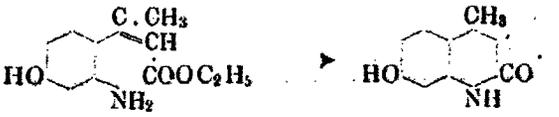
Bei dem *m*-Amidophenol ist zweierlei möglich. Greift die Ketogruppe des Acetessigesters in *o*-Stellung zum Hydroxyl und in

[1]) Diese Berichte 31, 798.

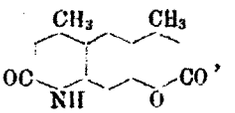
p-Stellung zur Amidogruppe ein, so entsteht eine Amidooxyzimmtsäure, welche durch Ringbildung zum Amidocumarin führt:



tritt das Ketonkohlenstoffatom des Acetessigesters dagegen in die *o*-Stellung zur Amidogruppe und zwar an das zum Hydroxyl *p*-ständige Kohlenstoffatom des Benzolrings, so entsteht eine stellungsisomere Amidooxyzimmtsäure, welche unter Ringschluss in *β*-Oxylepidon verwandelt wird:



3. Die Vermuthung, dass unter der Einwirkung von alkoholischem Chlorzink Cumarin- und Lepidon-Synthese gleichzeitig stattfinden, z. B. unter Bildung eines Oxychinocumarins,



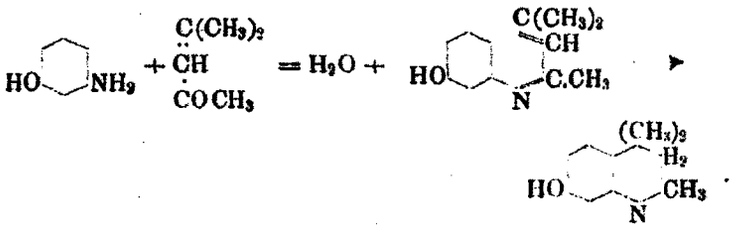
hat sich nicht bestätigt. Vergeblich wurde auch versucht, Dioxychinaldin und Oxylepidon mit Acetessigester zu einem Cumarin zu condensiren. Amido-*β*-methylcumarin wirkt dagegen auf Acetessigester ein, vielleicht nach dem Mechanismus der Lepidonsynthese, jedoch ist die Reaction noch nicht gründlich untersucht worden.

Dihydrochinolinderivate.

Während somit beim Kochen von *m*-Amidophenol und Acetessigester mit alkoholischem Chlorzink die einfache Combination der Cumarin- und Lepidon-Synthese ausbleibt, konnten zwei andere Reactionen beobachtet werden, welche nicht vorauszusehen waren und zu Verbindungen führen, die nach ihrer Entstehung als Derivate des Dihydrochinolins betrachtet werden können.

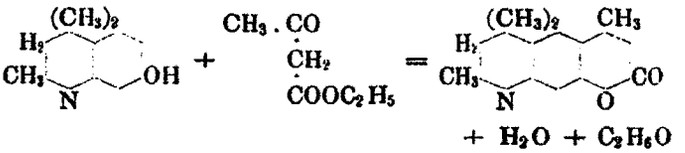
Einer dieser Körper ist als 2.4.4-Trimethyl-7?-oxy-3.4-dihydrochinolin zu bezeichnen. Er entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Amidophenol und 2 Mol. Acetessigester unter Austritt von Wasser, Alkohol und Kohlendioxyd. Da er auch durch kurzes Erwärmen von Mesityloxyd mit *m*-Amidophenol erhalten werden kann, so erklärt sich seine Bildungsweise am einfachsten folgendermaassen. Der Acetessigester erleidet die Ketonspaltung, das gebildete Aceton wird zu Mesityloxyd condensirt und dieses vereinigt sich mit

dem Amidophenol zu einem Anil, welches sich in das Dihydrochinolinderivat umlagert[1]):



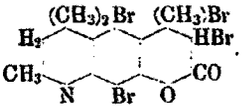
Zu dieser Formel ist zu bemerken, dass der Ringschluss auch in der *o*-Stellung zum Hydroxyl stattfinden kann, was indessen weniger wahrscheinlich ist.

Die Verbindung besitzt basische und saure Eigenschaften und ist beständig gegen kochende Säuren, weshalb sie nicht mehr das Anil sein kann. Gegen Acetessigester verhält sie sich wie ein Phenol und lässt sich damit leicht zu einem Cumarin condensiren, welches sich auch schon beim Kochen von *m*-Amidophenol und Acetessigester mit alkoholischem Chlorzink bildet.



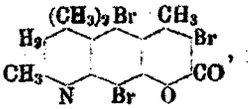
Freilich kann der Acetessigester statt in der *p*-Stellung zum Stickstoffatom des Chinolinringes, wie hier veranschaulicht ist, auch in der *o*-Stellung dazu in den Benzolring eintreten, doch verdient der durch die obige Formel dargestellte Fall den Vorzug. Die Verbindung wird als 2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydrochino-β-methylcumarin bezeichnet werden.

Das neue complicirte Cumarin verhält sich wie die bekannten basischen Cumarine und bildet blau fluorescirende Lösungen. Brom wird gleichzeitig addirt und substituirt unter Bildung eines Dibromdibromides, des Trimethyldihydrochinodibrom-β-methylcumarindibromides,

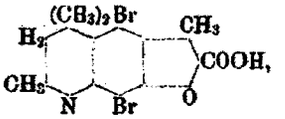


[1]) Diese Reaction des Mesityloxyds und des sich ähnlich verhaltenden Acroleïns, wobei schön krystallisirende Körper erhalten werden können, soll weiter untersucht werden.

In dieser Formel haben die zwei substituirend eingetretenen Bromatome ihre Stellung im Benzolring erhalten, weil sie durch kochendes Alkali nicht angegriffen werden. Aus dem Cumalinring wird durch dieses Reagens Bromwasserstoff abgespalten, wobei zuerst Trimethyldihydrochinotribrom-β-methylcumarin,



entsteht, das dann schliesslich in Trimethyldihydrochinodibrom-β-methylcumarilsäure,



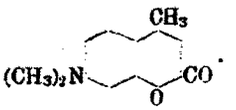
übergeht. Diese zerfällt beim Erhitzen, wobei aber nur so wenig des erwarteten Cumarons entstand, dass dieses nicht analysirt werden konnte. An der obigen Auffassung der Cumarilsäure ist aber trotzdem nicht zu zweifeln, denn sie kann wie eine Carbonsäure in ihren Ester verwandelt und aus diesem wieder regenerirt werden.

547. H. v. Pechmann und Max Schaal: Studien über Cumarine. — II. Ueber das *p*-Dimethylamido-β-methylcumarin und einige Homologe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. December.)

p-Dimethylamido-β-methylcumarin,



Diese Verbindung entsteht aus *m*-Dimethylamidophenol und Acetessigester unter der Einwirkung aller gebräuchlichen Condensationsmittel, aber meist nur in Spuren, welche indessen an der Eigenschaft des Cumarins, Lösungsmitteln, wie z. B. Aether, blaue Fluorescenz zu ertheilen, leicht erkannt werden können. Befriedigende Ausbeuten erhält man bei Anwendung von alkoholischer Chlorzinklösung als Condensationsmittel.

Zur Darstellung werden 100 g *m*-Dimethylamidophenol und 110 g Acetessigester (d. i. ca. 20 pCt. mehr als die auf 1 Molekül berechnete Menge) mit einer Auflösung von 50 g wasserfreiem Zinkchlorid in 200 g Alkohol 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht und

dann die braune Reactionsflüssigkeit in 1.5 L mit 20 ccm concentrirter Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das ausfallende Cumarin wird am nächsten Tag abgesaugt, in wenig concentrirter Salzsäure gelöst, durch viel Wasser wieder gefällt und endlich aus kochendem 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 70—75 pCt. der Theorie.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in gelblichen Nadeln mit grünem Reflex, welche 3 Moleküle Wasser enthalten; an der Luft verwittern sie, wobei sie weiss werden und einen röthlichen Schimmer annehmen. Schmp. 143°.

$C_{12}H_{13}O_2N + 3H_2O$. Ber. H_2O 21.0. Gef. H_2O 21.1, 20.4.

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. C 70.9, H 6.4, N 6.9.

Gef. » 71.0, » 6.4, » 7.0.

Weitere Analysen siehe diese Berichte 30, 277.

Die Verbindung wird von den meisten Lösungsmitteln beim Kochen aufgenommen, nicht von Wasser, Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau wie die des Umbelliferons. Sie ist eine schwache Base, welche in concentrirten starken Säuren löslich ist und durch die genügende Quantität Wasser wieder gefällt wird. Die Lösung in concentrirter Salzsäure zeigt schwache kupferrothe Fluorescenz. Das Sulfat ist schwer löslich und krystallisirt in gezahnten Blättchen.

Durch verdünnte Alkalien wird das Cumarin nicht angegriffen; kocht man mit 50-procentiger Kalilauge, so wird es ziemlich schnell gelöst; verdünnt man dann mit Wasser und versetzt mit Essigsäure, so entsteht ein Niederschlag, welcher, frisch gefällt, in verdünnter Natronlauge theilweise löslich ist, diese Eigenschaft aber sehr bald wieder verliert.

Während Cumarin und die Oxycumarine durch Erhitzen mit Natriumalkoholat und Jodalkyl in alkylirte Cumarsäuren, resp. Cumarsäureester verwandelt werden, wurde das Dimethylamidocumarin bei dieser Behandlung immer wieder unverändert zurückgewonnen.

In der Alkalischmelze liefern die Oxycumarine neben dem entsprechenden Phenol relativ glatt Oxyacetophenon. Letztere Reaction tritt bei dem basischen Cumarin fast ganz zurück, sodass wir nur Spuren (und zwar nicht einmal in jedem Fall) Oxydimethylamidoacetophenon erhalten konnten, welche zwar zur Analyse, aber nicht zur weiteren Untersuchung bezüglich der relativen Stellung der Dimethylamidogruppe ausreichten. Als Hauptproduct trat ein Körper auf, welcher wahrscheinlich als der Abkömmling eines Dicumarons aufzufassen ist.

2-Oxy-4-dimethylamidoacetophenon, $(CH_3)_2N.C_6H_3(OH).CO.CH_3$.

1 Th. Amidocumarin wird mit 5 Theilen Kali oder Natron und wenig Wasser geschmolzen, bis nach einiger Zeit der Geruch nach Dimethylamin auftritt. Aus der Lösung der Schmelze in Wasser

werden durch Kohlensäure das Keton und das Cumaronderivat gefällt und dem Niederschlag Ersteres durch verdünnte Natronlauge entzogen. Die alkalische Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und hierauf mit Essigsäure ausgefällt. Ausbeute höchstens 2 pCt. vom angewandten Cumarin. Die Verbindung krystallisirt aus Ligroïn in weissen Blättchen vom Schmp. 120°. Löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid schwarzviolet gefärbt.

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 67.0, H 7.3, N 7.8.
Gef. » 67.2, » 7.7, » 7.9.

Essigsäureanhydrid liefert eine Acetylverbindung, welche durch Oxydation mit Permanganat in eine säurelösliche Säure übergeht, welche beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen.

Dis-dimethylamidodihydrocumaron.

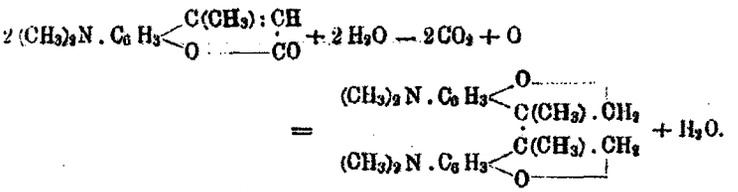
Mit diesem Namen kann die Verbindung bezeichnet werden, welche aus dem Cumarin in der Kalischmelze als Hauptproduct entsteht, obwohl ihre experimentelle Aufklärung noch aussteht. Zur Darstellung schmilzt man das Cumarin mit der fünffachen Menge Aetzkali und sehr wenig Wasser, bis eine Probe nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Aufgiessen von Aether nicht mehr fluorescirt. Dann wird noch vor dem Erkalten vorsichtig ganz wenig Wasser zugesetzt, das Oel mechanisch abgetrennt und in wenig mässig verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten krystallisirt aus dieser Lösung eine reichliche Menge des salzsauren Salzes in weissen Nädelchen, die abgesaugt und mit starker Salzsäure gewaschen werden. Aus dem Filtrat erhält man durch Einengen eine weitere Menge des Salzes. Dieses wird wieder in Wasser gelöst, mit Natronlauge gefällt und die Base aus Alkohol umkrystallisirt, wobei man sie in guter Ausbeute vollständig rein in Form fleischrother Kryställchen vom Schmp. 142° erhält.

$(C_{11}H_{14}ON)_2$. Ber. C 75.0, H 7.9, N 7.9.
Im Mittel Gef. » 74.4, » 8.5, » 8.0.

Mol.-Gew. Ber. 352. Gef. im siedenden Chloroform: 393.
» » erstarrenden Benzol: 313, 331.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes entscheidet dahin, dass die Verbindung nicht das anfänglich vermuthete Dimethylamidomethyldihydrocumaron, sondern höchst wahrscheinlich das in der Ueberschrift genannte Dicumaronderivat ist. Zu dem doppelten Molekül passt auch der relativ hohe Schmp. 142° im Vergleich zum Schmelzpunkt des Dimethylamidomethylcumarons 58° (s. u.). Vielleicht ent-

steht der Körper nach folgender Gleichung, durch welche jedoch über die Verbindungsstelle der zwei Molekülle nichts ausgesagt sein soll:



Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. Löslich in Mineralsäuren, nicht in Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid nicht gefärbt. Unlöslich in Alkalien; gegen schmelzende Alkalien ziemlich beständig; liefert damit Dimethylamidophenol; wird er von alkalischem Permanganat angegriffen.

Nitroderivate.

Durch salpetrige Säure oder Salpetersäure (auch verdünnte) wird das Cumarin in gelbe Nitroderivate übergeführt, welche je nach den Bedingungen eine oder zwei Nitrogruppen enthalten. Die Stellung der Nitrogruppen ist unbekannt.

Nitro-*p*-dimethyl-β-methylcumarin. Zur Darstellung löst man das Cumarin in 50 Theilen Eisessig und fügt bei Zimmertemperatur die berechnete Menge Salpetersäure hinzu, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach längerem Stehen filtrirt man von Spuren des gleichzeitig entstehenden Dinitroderivates ab, fällt die Mononitroverbindung durch Wasser aus und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Gelbe Nadeln, Schmp. 159°. Löslich in den meisten Solventien mit gelber Farbe. Unlöslich in Säuren.

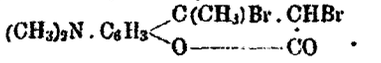
$C_{12}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 11.3. Gef. N 11.3.

Dinitro-*p*-dimethylamido-β-methylcumarin entsteht, wenn man die Lösung des Cumarins in 10 Theilen Eisessig mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Salpetersäure versetzt. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei. Aus heissem Eisessig erhält man gelbe, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 230° bräunen und bei 255—260° unter Zersetzung schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht oder schwer löslich.

$C_{12}H_{11}O_6N_3$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.4.

Bromderivate.

p-Dimethylamido-β-methylcumarindibromid,



Das Cumarin liefert in kalter Chloroformlösung mit zwei Atom-Gew. Brom ein Dibromid, welches als graues Pulver ausfällt und aus

kochendem Eisessig umkrystallisirt werden kann. Weisse Nädelchen, Schmp. 210° unter Zersetzung.

$C_{12}H_{13}O_2NBr_2$. Ber. Br 44.1. Gef. Br 43.3.

Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher das Dibromid beim Liegen, sowie in Berührung mit Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten in 1 Mol.-Gew. Bromwasserstoff und ein Bromcumarin zerfällt. Eine bekannte Menge Dibromid wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt und mit $^1/_{10}$-Normalkali titrirt:

Freier BrH. Ber. 22.3. Gef. 22.0.

p-Dimethylamido-*α*-brom-*β*-methylcumarin,

$$(CH_3)_2N.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3):C.Br\\ O\text{----}CO\end{cases},$$

wird dargestellt, indem man das Dibromid einfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nadeln, Schmp. 169°.

$C_{12}H_{12}O_2NBr$. Ber. C 51.1, H 4.3, N 5.0, Br 28.4.
Gef. » 50.6, » 4.5, » 5.1, » 28.8.

Die Lösungen der Verbindung in Alkohol, Eisessig, Chloroform u. s. w. besitzen grünliche Fluorescenz. In nicht zu verdünnten Mineralsäuren löslich. Die *α*-Stellung des Bromatoms folgt aus dem Verhalten beim Kochen mit Alkalien, wodurch eine Cumarilsäure entsteht.

Brom-*p*-dimethylamido-*α*-brom-*β*-methylcumarine.

Trägt man in die Chloroformlösung der vorstehenden Verbindung Brom ein, so erhält man kein Additionsproduct, sondern zwei im Benzol substituirte Monobromderivate, welche sich durch die relative Stellung der Bromatome unterscheiden müssen. Das eine fällt unmittelbar als Oel aus und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 126° schmelzende Nadeln.

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Br 44.3. Gef. Br 44.7.

Das andere ist, wenn man nicht in sehr concentrirter Lösung bromirt hat, in der Mutterlauge enthalten und kann daraus durch Aether abgeschieden werden. Nadeln aus Chloroform-Aether, Schmelzpunkt 184°.

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Br 44.3. Gef. Br 43.9.

p-Dimethylamido-*β*-methylcumarilsäure,

$$(CH_3)_2N.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)\\ O\end{cases}\!\!>C.COOH.$$

Man trägt das Dibromid oder das daraus entstehende Monobromcumarin in überschüssiges, kochendes, 10-procentiges, äthylalkoholisches Kali ein, destillirt den Alkohol theilweise ab, verdünnt mit Wasser und säuert mit Essigsäure an. Die als grünliche Masse ausfallende

Säure wird in wenig verdünnter Natronlauge aufgenommen und aus der eventl. filtrirten Lösung durch concentrirte Lauge als Natriumsalz abgeschieden. Der abgepresste Niederschlag liefert eine Säure, welche aus kochendem Benzol in grauen, benzolhaltigen Nadeln auskrystallisirt. Bei 110° werden sie benzolfrei. Schmp. 165° unter Zersetzung.

$C_{19}H_{13}O_3N$. Ber. C 65.8, H 5.7, N 6.4.
Gef. » 65.5, » 6.2, » 6.4.

Die Cumarilsäure ist in den meisten Solventien löslich, nicht in Ligroïn. Löslich in Mineralsäuren. Die alkalische Lösung fluorescirt blau. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid blaugrün. Beim Erhitzen wird Kohlendioxyd abgespalten.

p-Dimethylamido-β-methylcumaron,

$(CH_3)N.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3)\\ O\end{matrix}>CH$.

Zur Darstellung erhitzt man die Säure im Fractionirkolben bis zur Beendigung der Gasentwickelung, destillirt den Rückstand ab und krystallisirt das erstarrte Destillat aus verdünntem Holzgeist um. Weisse, leicht lösliche, cumarinartig riechende Krystalle, Schmp. 58°. Löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. C 75.4, H 7.5, N 8.0.
Gef. » 75.6, » 7.9, » 7.9.

p-Dimethylamido-α-äthyl-β-methylcumarin,

$(CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):C.C_2H_5\\ O\text{ ---- }CO\end{matrix}$.

10 g *m*-Dimethylamidophenol, 12 g Aethylacetessigester, 20 g Alkohol und 5 g Chlorzink werden 7 Stunden gekocht. Hierauf giesst man in Wasser, versetzt bis zur Wiederauflösung des ausfallenden Zinkhydroxyds mit verdünnter Natronlauge und filtrirt das hinterbleibende Cumarin ab. Farblose Krystalle, welche, aus Alkohol erhalten, bei 89°, aus Benzol-Ligroïn erhalten bei 135° schmelzen; diese Erscheinung wurde noch nicht näher untersucht.

$C_{14}H_{17}O_2N$. Ber. N 6.1. Gef. N 6.2.

Löslich in den meisten Solventien, auch in viel kochendem Wasser mit violetter Fluorescenz. Verhält sich wie Dimethylamido-β-methylcumarin.

p-Diäthylamido-β-methylcumarin.

Diese mittels *m*-Diäthylamidophenol dargestellte Verbindung bildet ein nicht krystallisirendes Oel, welches das chemische Verhalten der Dimethylverbindung zeigt. Zur Charakterisirung wurde ein

Tribromderivat dargestellt. Dieses entsteht, wenn die Lösung des Cumarins in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Bromwasser ausgefällt wird. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol, schmilzt unscharf bei 109°. Von den drei Bromatomen muss sich eins im Cumarin-, die beiden andern im Benzol-Ring befinden.

$C_{14}H_{14}O_2NBr_3$. Ber. Br 51.3. Gef. Br 52.8.

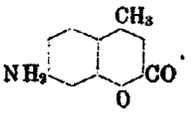
---

548. H. v. Pechmann und Otto Schwarz: Studien über Cumarine. — III. Ueber das *p*-Amido-β-methylcumarin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. December.)

p-Amido-β-methylcumarin,



100 g *m*-Amidophenol, welches zur Reinigung aus kochendem Toluol umkrystallisirt worden war, 140 g Acetessigester, 300 g Alkohol und 100 g wasserfreies Zinkchlorid werden 10—12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete dunkelbraune Flüssigkeit wird allmählich vorsichtig mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Nach 24-stündigem Stehen hat sich das Reactionsproduct als brauner Niederschlag abgeschieden, welcher scharf abgesaugt wird. Das Amidocumarin wird daraus durch Digestion mit ca. 5-procentiger Salzsäure extrahirt und aus der filtrirten Lösung durch überschüssige Natronlauge abgeschieden. Ausbeute 20—25 pCt. vom angewandten Amidophenol. Die gleichzeitig entstehenden Nebenproducte sind theils in dem säureunlöslichen Theil des Reactionsproductes, theils in dem alkalischen Filtrat vom Cumarin enthalten; siehe die nächste Mittheilung.

Zur Reinigung wird das Cumarin nochmals in verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtrirt, durch verdünntes Alkali wieder abgeschieden und schliesslich zuerst aus 96-procentigem, dann aus verdünnterem Alkohol umkrystallisirt. Braungelbliche, stark glänzende, rispenartig gruppirte Stäbchen, die im auffallenden Sonnenlicht in allen Farben schillern. Beginnen bei 215° zu sintern und sind bis 223° geschmolzen.

$C_{10}H_9O_2N$. Ber. C 68.6, H 5.1, N 8.0.
Gef. » 68.4, 68.6, » 5.6, 5.7, » 8.0.

Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, leichter in Eisessig, unlöslich in Wasser. Spuren verleihen diesen Lösungen leuch-

tende, blaue Fluorescenz. Unlöslich in verdünnter Essigsäure. Löslich in Mineralsäuren; Wasser fällt daraus das Amidocumarin nicht, wodurch es sich von den beiden Methylderivaten unterscheidet.

In kalten Alkalien unlöslich, wird die Verbindung durch kochende Alkalien gelöst. Daraus fällen Essigsäure oder Kohlensäure das Amidocumarin unverändert wieder aus; auch nach mehrstündigem Kochen mit 50-procentigem Kali tritt keine wesentliche Veränderung ein.

Monoacetylderivat. Aus der Amidoverbindung durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad dargestellt. Weisse, feine Nädelchen aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem Aceton. Schmelzpunkt 270°.

$C_{12}H_{11}O_3N$. Ber. C 66.4, H 5.1.
Gef. » 66.4, » 5.0.

Monobenzoylderivat. Die Lösung des Amidocumarins in Chloroform wurde nach Claisen mit geglühter Soda und der berechneten Menge Benzoylchlorid ¼ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittel verdunstet, mit Wasser gewaschen und aus starker Essigsäure oder Aceton umkrystallisirt. Rothstichige, stark glänzende, flache Nadeln. Schmp. 249—250°.

$C_{17}H_{13}O_3N$. Ber. C 73.1, H 4.7.
Gef. » 73.1, » 4.7.

p-Methylamido-β-methylcumarin, $CH_3 . NH . C_6H_3 \begin{cases} C(CH_3):CH \\ O \text{———} CO \end{cases}$.

Da diese Verbindung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Amidocumarin nicht erhalten wurde, stellten wir sie durch 10-stündiges Kochen von 5 g Monomethyl-*m*-amidophenol, 6 g Acetessigester, 15 g Alkohol und 5 g Chlorzink dar. Giesst man das Reactionsproduct in viel Wasser und krystallisirt den nach eintägigem Stehen abfiltrirten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um, so erhält man 5 g der gesuchten Verbindung. Schwefelgelbe, verfilzte Nädelchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmp. 123°.

$C_{11}H_{11}O_2N, H_2O$. Ber. H_2O 8.7. Gef. H_2O 8.6.

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 69.8, H 5.8.
Gef. » 69.8, » 6.0.

Die Lösungen in organischen Solventien besitzen grünlich-blaue Fluorescenz. Löslich in starken Mineralsäuren; daraus durch Wasser gefällt. Verhält sich gegen Alkalien wie die Amidoverbindung.

Nitrosamin. Durch dieses wurde vorstehende Verbindung als secundäre Base charakterisirt. Es entsteht als dunkelgelber Niederschlag, wenn die schwefelsaure Lösung des Cumarins mit der nöthigen Menge Nitritlösung versetzt wird. Dunkelgelbe, zu Warzen ver-

einigte Nädelchen aus Alkohol vom Schmp. 189°. Giebt die Liebermann'sche Reaction.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$. Ber. N 12.8. Gef. N 12.8.

p-Dimethylamido-β-methylcumarin, $(CH_3)_2N.C_6H_3<^{C(CH_3):CH}_{O\text{-----}CO}$.

Diese Verbindung, identisch mit dem Condensationsproduct aus *m*-Dimethylamidophenol und Acetessigester, entsteht beim Erhitzen des Amidocumarins mit Jodmethyl auf 100° nur in geringen Mengen, weil das Hauptproduct dabei auch bei Anwendung von nur 1 oder 2 Mol. Jodmethyl das unten beschriebene Ammoniumjodid ist. Erhitzt man dieses über den Schmelzpunkt, so entweicht unter Schäumen Jodmethyl und es hinterbleibt die tertiäre Base. Man nimmt sie in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt, fällt mit Alkali und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Das Präparat besitzt alle Eigenschaften der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Base, enthält 3 Mol. Wasser und schmilzt bei 143°.

$C_{12}H_{13}O_2N, 3H_2O$. Ber. H_2O 21.0. Gef. H_2O 20.8.

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. C 70.9, H 6.4.

Gef. » 71.1, » 6.5.

β-Methylcumarin-p-trimethylammoniumjodid,

$J(CH_3)_3N.C_6H_3<^{C(CH_3):CH}_{O\text{-----}CO}$.

Kocht man Amido-β-methylcumarin mit Jodmethyl und Holzgeist, so findet keine Reaction statt. Erhitzt man aber im Einschmelzrohr einige Stunden auf 100° (5 g Base und 12—13 g Jodmethyl), so entsteht das Ammoniumjodid in quantitativer Ausbeute, welches, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Zu Büscheln vereinigte Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 188° unter Aufschäumen in Jodmethyl und die tertiäre Base zerfallen.

$C_{13}H_{16}O_2NJ$. Ber. C 45.2, H 4.6, J 36.8.

Gef. » 45.4, » 5.0, » 36.4.

Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, äusserst schwer in Alkohol. Die verdünnten Lösungen fluoresciren blau. Silberoxyd fällt aus der wässrigen Lösung Jodsilber; in dem alkalisch reagirenden Filtrat ist natürlich das Ammoniumhydroxyd enthalten. Platinchlorid fällt in ährenförmig gruppirten Prismen ein schwer lösliches Platinat.

β-Methylumbelliferon, $HO.C_6H_3<^{C(CH_3):CH}_{O\text{-----}CO}$.

Die relative Stellung der Amidogruppe im Amidocumarin ergiebt sich aus der Verwandlung in das β-Methylumbelliferon von bekannter Constitution.

5 g Amidocumarin wurden in stark schwefelsaurer Lösung mit 2 g Natriumnitrit diazotirt und hierauf allmählich zum Kochen erhitzt,

bis kein Stickstoff mehr entwich. Beim Abkühlen der heiss von einem rothen Niederschlag (Azokörper?) abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt das Umbelliferon in Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 185° schmelzen, 1 Mol. Wasser enthalten und alle übrigen Eigenschaften dieser Verbindung besitzen.

$C_{10}H_8O_3, H_2O$. Ber. C 61.9, H 5.2.
Gef. » 62.1, » 5.3.

---

549. H. v. Pechmann und Otto Schwarz: Studien über Cumarine. — IV. Einwirkung von *m*-Amidophenol auf Acetessigester.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 23. December.)

Trennung der aus m-Amidophenol, Acetessigester und alkoholischem Chlorzink entstehenden Producte.

Bei der Condensation von *m*-Amidophenol und Acetessigester durch Chlorzink entstehen, wie in der ersten der drei vorstehenden Mittheilungen ausgeführt ist, folgende vier Verbindungen: *p*-Amido-*β*-methylcumarin, 7(?)-Oxylepidon, ein Trimethyloxydihydrochinolin und ein Trimethyldihydrochinocumarin.

Es wurden 100 g *m*-Amidophenol, 140 g Acetessigester, 200 g Alkohol und 200 g 50-procentiges, alkoholisches Chlorzink 10—12 Stunden unter Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten allmählich mit der 10-fachen Menge Wasser versetzt. Der Niederschlag, welcher nach 24 Stunden abgesaugt wird, enthält die vier genannten Verbindungen, die folgendermaassen isolirt werden.

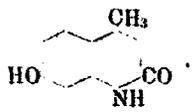
Das Gemenge wird zuerst mit ca. 5-procentiger Salzsäure erschöpft, wodurch das Amidocumarin und das Oxydihydrochinolin in Lösung gehen. Aus dieser fällt überschüssige, verdünnte Natronlauge das Amidocumarin (Ausbeute 20—25 g), während das Dihydrochinolinderivat in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, woraus es nach dem Filtriren durch Essigsäure abgeschieden wird (Ausbeute 10—12 g). Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil des Reactionsproductes wird mit 5-procentiger Natronlauge geschüttelt, wodurch das Oxylepidon gelöst und durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt wird (Ausbeute 40 g). Die in Salzsäure und in Natronlauge unlösliche Portion des Reactionsproductes endlich besteht aus dem hydrirten Oxychinocumarin (Ausbeute 20—25 g).

Die Reinigung dieser Producte wird später bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

p-Amido-β-methylcumarin.

Siehe die vorstehende Mittheilung.

7(?)-Oxylepidon,



Diese Verbindung ist von E. Besthorn und H. Bycanek[1]) aus 7(?)-Amidolepidon dargestellt worden. Wir erhielten sie zuerst aus *m*-Amidophenol und Acetessigester durch Condensation mit alkoholischem Chlorzink. Die in verdünnten Alkalien lösliche und in verdünnten Säuren unlösliche Portion des Reactionsproductes (siehe oben) wird zur Reinigung nochmals in verdünntem Alkali aufgenommen, filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Dann wird getrocknet, in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und mit dem doppelten Volum rauchender Salzsäure versetzt, wodurch im Laufe eines Tages die Verbindung als salzsaures Salz in gelblichen Nadeln auskrystallisirt. Diese wurden dann in verdünnter Natronlauge gelöst, mit verdünnter Essigsäure wieder ausgefällt und endlich der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, verfilzte Nädelchen mit 1 Mol. Wasser, das bei 105° entweicht. Besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt; werden bei 280° braun und schmelzen zwischen 290 und 300°.

$C_{10}H_9O_2N, H_2O$. Ber. C 62.2, H 5.7, N 7.2, H_2O 9.3.
Gef. » 62.1, 62.2, » 6.0, 5.8, » 7.3, » 9.3, 9.2, 9.5.

$C_{10}H_9O_2N$. Ber. C 68.6, H 5.1, N 8.0.
Gef. » 68.7, 69.1, » 5.4, 5.6, » 8.2.

In grösserer Menge entsteht die Verbindung, wenn man in Gegenwart von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff condensirt, sonst wie beschrieben arbeitet und das Oxylepidon aus dem eingedampften Rohproduct unmittelbar durch rauchende Salzsäure abscheidet.

Zur Darstellung des Oxylepidons erhitzt man äquimolekulare Mengen *m*-Amidophenol und Acetessigester 5—6 Stunden lang im Rohr auf ca. 150°. Das feste, mit verdünntem, kaltem Alkohol abgespülte Reactionsproduct wird in verdünntef Natronlauge aufgenommen, durch Essigsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, verfilzte Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die zwischen 290 und 300° schmelzen.

$C_{10}H_9O_2N, H_2O$. Ber. C 62.2, H 5.7, N 7.2, H_2O 9.3.
Gef. » 62.0, » 5.6, » 7.2, » 9.6.

$C_{10}H_9O_2N$. Ber. C 68.6, H 5.1.
Gef. » 68.7, 68.4, » 5.4, 6.0.

[1]) Diese Berichte 31, 802.

Die Eigenschaften der nach beiden Methoden dargestellten Verbindungen stimmen sowohl unter sich als mit den Angaben von Besthorn und Byvanck überein. Sehr schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, leichter in Alkohol. Die Lösung in sehr verdünnten Alkalien oder Alkalicarbonaten ist farblos und besitzt blaue Fluorescenz. Starke Natronlauge fällt daraus perlmutterglänzende Blättchen eines Natriumsalzes. Löslich in starker Salzsäure, woraus viel Wasser die ursprüngliche Substanz ausfällt. Aus der Lösung in heisser, verdünnter Salzsäure krystallisirt das salzsaure Salz in schönen glänzenden Nadeln aus, welche beim Uebergiessen mit Wasser die Säure abgeben und matt werden. Das Pikrat bildet lange, gelbe Nadeln. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung gelbroth. Essigsäureanhydrid liefert eine

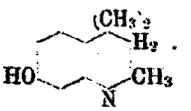
Monoacetylverbindung, wobei zweifellos die im Benzolkern befindliche Hydroxylgruppe acetylirt wird, unter Berücksichtigung der Unmöglichkeit, Lepidon oder Carbostyril in ein Acetylderivat überzuführen. Lange, weisse Nadeln aus Alkohol. Sintern bei 240° und schmelzen bei 250—254°. Durch Alkalien leicht verseift.

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. C 66.4, H 5.1.
Gef. » 66.0, 66.4, » 5.4, 5.3.

Monobenzoylverbindung. 2 g Oxylepidon, 1.5 g Benzoylchlorid und 1.8 g Pyridin wurden mit einander erwärmt und das Product aus Alkohol umkrystallisirt. Weisse Nädelchen, Schmp. 288°. Durch verdünnte Alkalien allmählich verseift.

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 73.1, H 4.7.
Gef. » 73.0, » 5.2.

2.4.4-Trimethyl-7(?)-oxy-3.4-dihydrochinolin,



Aus dieser Verbindung besteht die bei der Condensation von *m*-Amidophenol und Acetessigester durch alkoholisches Chlorzink entstehende, sowohl in verdünnten Säuren als Alkalien lösliche Portion; in grösserer Menge entsteht sie bei Anwendung der doppelten Quantität Acetessigester.

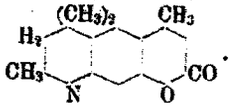
Zur Darstellung erhitzt man gleiche Mengen *m*-Amidophenol und Mesityloxyd 1 Stunde lang auf dem Wasserbad, bis die Menge des sich allmählich abscheidenden Wassers nicht mehr zunimmt. Das Product erstarrt beim Erkalten wie Colophonium. Es wurde zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und durch Eingiessen in überschüssige verdünnte Sodalösung als helles, amorphes Pulver gefällt; hierauf wurde in Natronlauge gelöst und durch Essigsäure oder Kohlensäure wieder abgeschieden.

Die getrocknete Verbindung bildet ein graues Pulver, welches in fast allen Solventien leicht löslich ist und nicht in deutlich krystallisirtem Zustand erhalten wurde. Ebensowenig krystallisirten das Acetyl-, Benzoyl- oder *p*-Brombenzoyl-Derivat. Zur Analyse wurde in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Amorphes Pulver ohne scharfen Schmelzpunkt.

$C_{13}H_{15}ON$. Ber. C 76.2, H 7.9, N 7.4.
Gef. » 75.6, » 7.6, » 7.6.

Löslich in Säuren und Alkalien; beim Kochen dieser Lösungen tritt keine Veränderung ein. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung schön violet. Durch Condensation mit Acetessigester entsteht das folgende Cumarin.

2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydrochino-β-methylcumarin,



Dieses bildet den sowohl in verdünnten Säuren als Alkalien unlöslichen Antheil des aus *m*-Amidophenol und Acetessigester entstehenden Verbindungsgemenges, der zur Reinigung aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wird.

Zur Darstellung condensirt man das Oxytrimethyldihydrochinolin mit Acetessigester. 25 g des Chinolinderivates wurden in 50 g Alkohol gelöst, mit 25 g Acetessigester und 50 g 50-proc. alkoholischem Chlorzink versetzt und 10 Stunden lang gekocht, bis der gelbe krystallinische Niederschlag nicht mehr zunimmt. Die Condensation kann ebenso gut durch Stehenlassen mit concentrirter Schwefelsäure als mit Natriumalkoholatlösung ausgeführt werden. Schwefelgelbe Blättchen. Schmp. 268°.

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75.3, H 6.7, N 5.5.
Gef. » 75.0, 75.1, 75.1, » 6.9, 6.8, 6.6, » 5.6.

Löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig. Diese Lösungen besitzen blaugrüne Fluorescenz. Löslich in heisser concentrirter Salzsäure, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht die Verbindung in Lösung und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Natriumalkoholat und Jodalkyl waren auch unter Druck ohne Einwirkung. Die Verbindung zeigt in dieser Beziehung das Verhalten des Amidocumarins.

2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydro-5.8?-dibromchino-β-methylcumarindibromid.

Die Formeln dieser und der folgenden Verbindungen sind aus der ersten der vorstehenden drei Mittheilungen zu ersehen (vgl. S. 3689 — 3690).

Dieses Bromderivat entsteht bei der Einwirkung von Brom, auch von weniger als der berechneten Menge, auf das im Vorstehenden beschriebene Chinocumarin. 10 g Chinocumarin werden in 100 g Chloroform suspendirt und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Mischung von 20 g Brom und dem nämlichen Volum Chloroform versetzt. Das Product lässt man in einer Schale verdunsten, wäscht den Rückstand mit Alkohol und krystallisirt aus kochendem Benzol oder Chloroform um. Grüngelbe Nädelchen, Schmp. 204° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{15}O_2NBr_4$. Ber. C 33.5, H 2.6, Br 55.8.
Gef. » 33.5, » 2.5, » 55.5.

2.4.4-Tribrom-3.4-dihydro-5.8?-dibromchino-α-brom-β-methylcumarin.

Man löst die Tetrabromverbindung in heissem alkoholischem Kali, versetzt mit Wasser, wobei keine Fällung eintreten darf, fällt mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Gelbe Nädelchen, Schmp. 191° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{14}O_2NBr_3$. Ber. C 39.0, H 2.8, Br 48.8.
Gef. » 39.5, » 2.9, » 48.5.

2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydro-5.8-(?)-dibromchino-β-methylcumarilsäure.

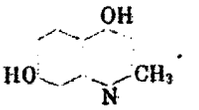
Das Tribrom- oder bequemer das Tetrabrom-Derivat wird mit überschüssigem, 10-procentigem, alkoholischem Kali 1 Stunde lang gekocht, d. h. so lange, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Verjagen des Alkohols mit Essigsäure eine in kalter Sodalösung lösliche Fällung giebt. Dann kocht man den Alkohol zum Theil fort, verdünnt mit Wasser und fällt mit Essigsäure. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Natronlauge, fällt mit concentrirter Lauge das Natriumsalz aus, saugt stark ab, nimmt in Wasser auf und fällt mit Essigsäure. Weisse Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 206° unter Zersetzung. Concentrirte Säuren lösen mit blaugrüner Fluorescenz. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung violet.

$C_{16}H_{15}O_3NBr_2$. Ber. C 44.9, H 3.5, Br 37.3.
Gef. » 44.9, » 3.9, » 36.7.

Das entsprechende Cumaron entsteht in geringer Menge beim Erhitzen der Säure neben anderen Producten als weisses, sich an der Luft blaufärbendes Sublimat.

Methylester. Die Cumarilsäure wird durch Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure nicht esterificirt. Das Silbersalz der Säure in ätherischer Suspension setzt sich aber mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig um. Der Ester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln. Schmp. 138°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien leicht zur Säure verseifbar.

$C_{17}H_{17}O_3NBr_2$. Ber. C 46.0, H 3.8.
Gef. » 45.8, » 4.1.

4.7(?)-Dioxychinaldin, 

Aequimolekulare Mengen *m*-Amidophenol und Acetessigester werden 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Abscheidung von Wasser *m*-Oxyphenylamidocrotonester, $HO.C_6H_4.NH.C(CH_3):CH.COOC_2H_5$, entsteht. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels in einem Fractionirkölbchen im Metallbad rasch auf 250–260° erhitzt. Es destillirt Alkohol ab und der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol entstehen weisse, 1 Mol. Wasser enthaltende Nadeln, die ohne Schmelzpunkt über 300° verkohlen. Löslich in verdünnten Alkalien. Löslich in concentrirten Säuren, woraus Wasser die unveränderte Verbindung ausfällt. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung gelbroth.

$C_{10}H_9O_2N, H_2O$. Ber. C 62.2, H 5.7, H_2O 9.3.
Gef. » 62.3, » 6.0, » 9.4.

Diacetylverbindung. Entsteht beim Erwärmen des Dioxychinaldins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad. Weisse Nädelchen aus verdünntem Eisessig oder aus Alkohol, welche bei ca. 225° sintern und bis 232° geschmolzen sind. Durch verdünnte Alkalien werden sie leicht verseift.

$C_{14}H_{13}O_4N$. Ber. C 64.9, H 5.0.
Gef. » 64.7, » 5.2.

Berichtigung.

Jahrgang 32, S. 3193, Z. 20 v. o. lies: »mit Silbernitrat und Barytwasser versetzten« statt »mit Silbernitrat versetzten«.

General-Versammlung vom 15. December 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 8¼ Uhr und legt zunächst die nachstehende Statistik über die Veränderungen im Mitgliederbestande vor, welche ein nicht unerhebliches Anwachsen der Mitgliederzahl für die letzten vier Jahre erkennen lässt:

	18. Dec. 1896	17. Dec. 1897	16. Dec. 1898	15. Dec. 1899
Ehrenmitglieder	15	14	14	11
Ordentliche Mitglieder	2862	2891	2907	2964
Ausserordentliche Mitglieder . .	252	310	340	372
	3129	3215	3261	3347

Die Statistik umfasst den Zeitraum, der verflossen ist, seit die Veröffentlichungen der Gesellschaft durch die Erwerbung des chemischen Centralblattes eine wesentliche Umgestaltung erfuhren. Aus den Zahlen darf man wohl entnehmen, dass diese neue Organisation den Wünschen und Interessen der Mitglieder entspricht.

Der Tod hat im verflossenen Jahre unserem Mitgliederkreise eine grosse Reihe schmerzlicher Verluste gebracht. Die Liste der Todesfälle, welche zur Kenntniss der Geschäftsstelle gelangten, umfasst die folgenden Namen:

Andreocci, Prof. Dr. Amerigo, Catania;
Babo, Lambert Freiherr von, Prof. Dr., Freiburg i. B.;
Bartel, Alfred, Tharandt;
Baruch, Dr. Joseph, Lodz;
Bunsen, Prof. Dr. Robert Wilhelm, Heidelberg;
Chalmot, Dr. G. de, Holcomb Rock;
Clemm, Commercienrath Dr. Carl, Ludwigshafen;
Frankland, Sir Eduard, London;
Freda, Prof. Dr. Pasquale, Rom;
Friedel, Prof. Dr. Charles, Paris;
Giebe, Dr. Georg, Höchst;
Goldberger, Dr. Anton von, Budapest;

Haydnck, Michael Maximilian, Prof. Dr., Berlin;
Henkel, Dr. L., Aussig;
Hessert, Julius, Reallehrer, Speyer;
Heuer, E., Cotta;
Leonhard, A., Mülheim;
Main. Philip T., Cambridge;
Meineke, Prof. Dr., Wiesbaden;
Merck, Wilhelm, Darmstadt;
Miller, Prof. Dr. Wilhelm von, München;
Müller, Prof. Dr. Max, Braunschweig;
Nilson, Lars Frederick, Prof. Dr., Stockholm;
Obach, Dr. Eugen, London;
Prinz, Dr. Otto, Sesto Fiorentino;
Proch'oroff, Sergi, Fabrikbesitzer, Moskau;
Scheibler, Prof. Dr. Carl, Berlin;
Scheurer-Kestner, August, Sénateur, Paris;
Schleber, Joh., München;
Sworn, Sidney Augustus, Gravesend;
Tiemann, Prof. Dr. Ferdinand, Berlin;
Tubbe, Dr. C., Augsburg;
Vogel, Prof. Dr. H. W., Charlottenburg;
Waldmann, Dr. A., Wien;
Wolffhügel, Prof. Dr. Gustav, Göttingen.

Wir sehen in dieser Reihe nicht weniger als drei Ehrenmitglieder unserer Gesellschaft — Bunsen, Frankland und Friedel —, ihren Mitbegründer C. Scheibler und ihren unermüdlichen Förderer Ferd. Tiemann.

Die Versammelten erheben sich von ihren Sitzen, um das Andenken der Verstorbenen zu ehren.

Die Entwickelung unserer Vereinszeitschrift erläutert die folgende Zusammenstellung:

Der Umfang der bis zur jeweiligen Generalversammlung fertig gestellten Hefte der »Berichte« hat betragen[1]):

[1]) Nach Abschluss des Jahrgangs (ausschliesslich des die Nekrologe und das Register enthaltenden Schlussheftes) ergeben sich die folgenden Zahlen:

Jahrgang	1896	1897	1898	1899
Seitenzahl des redactionellen Theiles	3055	3196	3357	3719
Anzahl der Abhandlungen . . .	566	560	555	549

	in den Jahren	1896	1897	1898	1899
Redactioneller Theil		2855	2952	3106	3502 Seiten

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

1896	1897	1898	1899
536	517	519	513.

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung betrug im Jahre

1896	1897	1898	1899	
5.3	5.7	6.0	6.8	Seiten.

In dem Zeitraum vom 16. December 1898 bis zum 15. December 1899 sind von den 585 bei der Redaction eingelaufenen Abhandlungen der Publicationscommission

67 Abhandlungen

übersandt worden.

32 Abhandlungen wurden zur Kürzung, bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. An 24 Abhandlungen wurde die verlangte Aenderung ausgeführt, worauf die Aufnahme der betreffenden Abhandlungen in die »Berichte« erfolgte.

17 Abhandlungen wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

Die neue Registrirungsart für die »Berichte«, welche die organischen Verbindungen auf Grund ihrer Bruttoformel nach dem von M. M. Richter begründeten System in einem »Formelregister« vereinigt, ist mit dem Schlussheft des Jahrgangs 1898, das Ende März des abgelaufenen Jahres ausgegeben wurde, in Kraft getreten. Soweit sich erkennen lässt, hat diese Neuerung allseitige Zustimmung erfahren. Unmittelbar nach ihrer Einführung in die »Berichte« ist sie auch von den »Annalen der Chemie« angenommen worden; in einigen anderen Zeitschriften steht nach Mittheilungen, welche der Redaction zugegangen sind, ihre Einführung für die nächste Zeit bevor. Man darf daraus entnehmen, dass in weiteren Kreisen der Uebergang zur Formelregistrirung als eine zweckmässige Lösung der seit langer Zeit für die organischen Verbindungen bestehenden Register-Calamität angesehen wird.

Unser Referir-Organ, das »Chemische Centralblatt«, hat im Jahre 1899 wiederum etwa 1500 Abonnenten im Mitgliederkreise, etwa 400 Abonnenten im Buchhandel gefunden. Die folgende Statistik giebt ein Bild seines diesjährigen Inhaltes; der Vergleich mit dem Vorjahre lässt erkennen, dass die Anzahl der Referate fast die gleiche geblieben ist, während es gelungen ist, den Umfang um 10 Bogen zu verkleinern.

	Anzahl der Referate in 1899 I u. II	Umfang der Referate in Columnen, 1899 I u. II
Apparate	91	47.1
Allgemeine und physikalische Chemie	368	175.2
Anorganische Chemie	415	177.9
Organische Chemie	1587	1072.5
Physiologische Chemie	305	116.3
Gährungschemie und Bacteriologie	153	60.5
Hygiene und Nahrungsmittelchemie	124	50.7
Medicinische Chemie	50	14.9
Pharmaceutische Chemie	63	17.3
Agriculturchemie	77	38.3
Mineralogische und geologische Chemie	224	101.1
Analytische Chemie	687	262.4
Technische Chemie	216	80.4
Bibliographie	369	26.9
Patente	1298	198.5
Summe	6027	153 Bogen

Einer dankenswerthen Anregung aus dem Abonnenten-Kreise folgend, hat der Vorstand beschlossen, mit dem Beginn des Jahrgangs 1900 eine Neuerung einzuführen. Es soll nämlich fortan auf dem Umschlag einer jeden Wochennummer des Centralblattes ein Verzeichniss der deutschen Patentanmeldungen chemischen Inhaltes gebracht werden.

Von dem nächsten Jahre ab wird zu diesen beiden von der Gesellschaft herausgegebenen Zeitschriften ein drittes literarisches Unternehmen hinzutreten: die Herausgabe der »Ergänzungsbände zur dritten Auflage des Handbuches der organischen Chemie von F. Beilstein«, mit deren Redaction der General-Secretär — Hr. P. Jacobson — betraut ist. Der Druck dieses Werkes ist im October dieses Jahres begonnen worden, die Ausgabe beginnt im Januar 1900; es erscheint in Lieferungen von etwa je vier Bogen, wird voraussichtlich etwa 40 solche Lieferungen umfassen und wird im Jahre 1904 abgeschlossen sein. Die Mitglieder unserer Gesellschaft erhalten es zu dem ermässigten Abonnementspreise von

Mk. 14 (beim Bezug im Inland),

bezw. Mk. 15 (beim Bezug im Ausland),

pro Serie von je zehn Lieferungen bei portofreier Zusendung.

Das Ergänzungswerk schliesst sich eng an die dritte Auflage des Beilstein'schen Handbuches an, welche der Begründer des berühmten und unentbehrlichen Werkes soeben vollendet hat. Hr. Beilstein legt nunmehr die Feder nieder und vertraut die Sorge für den Fortbestand seines Werkes unserer Gesellschaft an. In unermüdlicher Arbeit hat er durch mehrere Jahrzehnte die Forschungsergebnisse, welche in der immer mehr anschwellenden Literatur über organische Chemie enthalten waren, gesammelt und geordnet. Jeder unter uns weiss, wie sehr er dadurch die Forschung auf diesem Gebiete erleichtert und gefördert hat. Jeder wird ihm Dank für diese Riesenarbeit wissen, die ein Einzelner nur bei eiserner Energie und selbstlosester Hingabe bewältigen konnte. Der Vorstand glaubt den Empfindungen aller Fachgenossen zu entsprechen, wenn er diesen Zeitpunkt, an dem Hr. Beilstein seine Arbeit abgeschlossen hat, benutzt, um ihm in einem Glückwunschschreiben den Dank unserer Gesellschaft für seine literarische Thätigkeit abzustatten.

In den Sitzungen unserer Gesellschaft hatten wir seit der letzten General-Versammlung die Freude, wiederum von zwei auswärtigen Fachgenossen zusammenfassende Vorträge zu hören. Am Schluss des vergangenen Jahres berichtete uns Hr. W. Ramsay »über die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz«; vor wenigen Tagen schilderte uns Hr. L. Claisen die »Synthesen und Labilitätserscheinungen in der Acetessigester-Gruppe«.

Die Atomgewichts-Commission hat im März d. J. an eine Reihe deutscher und ausländischer chemischer Gesellschaften eine Einladung versandt zur Bildung einer internationalen Atomgewichts-Commission, welche die Wahl der Einheit (H = 1 oder O = 16) berathen und ferner die jährliche Herausgabe einer mit den neuesten Berichtigungen versehenen Atomgewichtstabelle in die Hand nehmen soll. Bis jetzt sind aus den verschiedenen Ländern 37 Delegirte angemeldet.

Eine neue Aufgabe trat an den Vorstand unserer Gesellschaft heran, als der »Vorstand für die Deutsche Ausstellung der chemischen Industrie in Paris 1900« die Deutsche chemische Gesellschaft bat, die Frage der Betheiligung der chemischen Wissenschaft und Industrie an der zur genannten Gruppe gehörigen retrospectiven Ausstellung zu prüfen und im Falle der Betheiligung die Leitung der hierfür erforderlichen Arbeiten zu übernehmen. Der Vorstand hat dieser Anregung Folge gegeben und Hrn. Wichelhaus mit der Organisation der retrospectiven Ausstellung beauftragt. Hr. Wichelhaus hat sich in dankenswerther Weise bereit erklärt, diese Aufgabe zu übernehmen, und hat im Verein mit einer Reihe von

Sachverständigen, die vom Vorstande bezeichnet wurden, die Entwürfe für die einzelnen Abtheilungen im Laufe dieses Jahres ausgearbeitet.

Um die Schilderung unseres Vereinslebens in dem sich zu Ende neigenden Jahre nicht unvollständig zu lassen, füge ich dem Bericht über die Arbeiten unserer Gesellschaft noch einige Mittheilungen über ihre Betheiligung an wissenschaftlichen Jubelfeiern hinzu. Die Gesellschaft entsandte Vertreter und Glückwunsch-Adressen zu den Hundertjahrfeiern der »Royal Institution of Great Britain« und der »Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin«. Das 50-jährige Jubiläum der 1850 erschienenen Abhandlung unseres Ehrenmitgliedes Max von Pettenkofer »über die Regelmässigkeiten zwischen den Aequivalentgewichten der Elemente« feierten wir durch Darbringung einer künstlerisch ausgeführten, das Bildniss Pettenkofer's tragenden Medaille, welche dem Jubilar am 17. September zu München überreicht wurde.

Jene Ehrung endlich, welche wir seit Jahren nicht aus den Augen gelassen haben — die Begründung eines Hofmannhauses zum Andenken an unseren ersten Präsidenten und langjährigen Führer August Wilhelm von Hofmann — strebt rüstig ihrer Vollendung zu. Im Frühjahr dieses Jahres ist der Bau begonnen; bis zur Fertigstellung im Rohbau ist er fortgeschritten. So dürfen wir mit Bestimmtheit hoffen, dass das Jahr 1900 uns die Vollendung dieses grossen Unternehmens bringt.

An diesen Bericht des Vorsitzenden schliesst der Schatzmeister die Erläuterung des unten abgedruckten finanziellen Jahresabschlusses.

Der Vorsitzende theilt im Namen der Revisoren, die leider verhindert sind, der heutigen Versammlung beizuwohnen, mit, dass der Jahresabschluss von ihnen geprüft und richtig befunden ist.

Der Schriftführer verliest darauf den folgenden Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung:

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 12. December 1899.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Landolt, E. Buchner, Th. Diehl, E. Fischer, J. F. Holtz, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Schotten, H. Wichelhaus, W. Will, die HHrn. Revisoren B. Genz, K. Keferstein, L. Schaeffer, und der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

69. Der Vorstand genehmigt und vollzieht die vom Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und für richtig befundene Jahresrechnung.

74. Der Vorstand beschliesst, dass der Vorsitzende in Zukunft den Tod von Mitgliedern in der nächsten Sitzung in der Regel nur kurz anzeigt, weil die schleunige Beschaffung näherer Nachrichten in vielen Fällen kaum möglich ist; dagegen soll für die spätere Würdigung der Verstorbenen durch Gedächtnissreden und Nekrologe möglichst Sorge getragen werden.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende dankt dem Schatzmeister und den Revisoren im Namen der Gesellschaft für ihre Mühewaltung. Die Versammlung ertheilt sodann dem Schatzmeister Décharge.

Zu Revisoren der Kassenverwaltung werden für das Jahr 1900 die HHrn. B. Genz, K. Keferstein und L. Schaeffer durch Zuruf wiedergewählt.

Die Versammlung geht nunmehr zu den Ergänzungswahlen des Vorstands und zur Wahl der vorgeschlagenen Ehrenmitglieder über, wobei als Scrutatoren die HHrn. C. Harries, W. Marckwald, F. Sachs, R. Stelzner und A. Wohl fungiren. Der Schriftführer constatirt aus der Präsenzliste die Anwesenheit von 38 stimmfähigen Mitgliedern.

Die Wahl der HHrn.:

Lord Rayleigh in Witham (Essex),
W. Ramsay in London,
W. Hittorf in Münster i. W.,
H. Moissan in Paris

zu Ehrenmitgliedern der Deutschen chemischen Gesellschaft erfolgt mit allen, von auswärtigen Mitgliedern eingesandten und von anwesenden Mitgliedern abgegebenen Stimmen.

Zum Präsidenten für das Jahr 1900 wird

Hr. J. Volhard,

zu Vicepräsidenten für die Jahre 1900 und 1901 werden die HHrn.:

E. Fischer und C. Engler

durch Stimmzettel gewählt.

Zum Schriftführer wird Hr. W. Will, zum stellvertretenden Schriftführer Hr. E. Buchner, zum Schatzmeister Hr. J. F. Holtz für die Jahre 1900 und 1901 durch Zuruf gewählt.

Als einheimische Ausschuss-Mitglieder werden die HHrn.:

H. Landolt, C. A. Martius, F. Mylius, H. Wichelhaus,

als auswärtige Ausschuss-Mitglieder die HHrn.:

H. Brunck (Ludwigshafen a. Rh.), C. Fahlberg (Salbke-Westerhüsen), G. Goldschmiedt (Prag), L. Knorr (Jena)

für die Jahre 1900 und 1901 durch Stimmzettel gewählt.

Demnach hat der Vorstand[1]) für das Jahr 1900 die folgende Zusammensetzung:

Vorstand für das Jahr 1900.

Präsident:

J. Volhard.

Vice-Präsidenten:

C. Liebermann. E. Fischer.
W. Ostwald. C. Engler.

Schriftführer:

A. Pinner. W. Will.

Stellvertretende Schriftführer:

C. Schotten. E. Buchner.

Bibliothekar: Schatzmeister:
S. Gabriel. J. F. Holtz.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
J. H. van 't Hoff.	R. Behrend.
G. Kraemer.	W. Haarmann.
O. N. Witt.	W. Königs.
	R. Meyer.
H. Landolt.	H. Brunck.
C. A. Martius.	C. Fahlberg.
F. Mylius.	G. Goldschmiedt.
H. Wichelhaus.	L. Knorr.

[1]) In Folge der Wahl des Hrn. E. Buchner zum stellvertretenden Schriftführer ist die Stelle eines einheimischen Ausschuss-Mitglieds unbesetzt. Der Vorstand wird sich im Sinne von § 12 der Statuten in seiner nächsten Sitzung durch Cooptation eines einheimischen Ausschuss-Mitglieds ergänzen.

Nach Beendigung der Wahl dankt Hr. J. H. van 't Hoff dem Präsidenten im Namen der Gesellschaft für die Opferfreudigkeit, mit der er im abgelaufenen Jahre seine knappe Zeit den Interessen der Gesellschaft zur Verfügung gestellt hat.

Der Vorsitzende schliesst nunmehr die Versammlung um $9^1/_2$ Uhr.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Landolt.	A. Pinner.

Jahres-

der Kasse der „Deutschen Chemischen

		ℳ	₰	ℳ	₰
Kassebestand am 30. November 1898		.	.	70	15
Einnahmen.					
Mitglieder-Beiträge für 1899 im Laufe des Jahres eingegangen . .	ℳ 64,650.00				
Jährliche Beiträge für Berichte 1898 im Laufe des Jahres eingegangen .	- 2,495.00				
Verkaufte ältere Jahrgänge und einzelne Hefte, im Laufe des Jahres eingegangen	- 1,800.00				
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1898	- 6,554.30	75,499	30		
Abonnement für Centralblatt 1899 im Laufe des Jahres eingegangen .	ℳ 39,849.50				
Erlös für Centralblatt 1897 und 1898 und einzelne Hefte im Laufe des Jahres eingegangen	- 1,262.00				
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1898 .	- 12,674.10	53,735	60		
Abonnement für Generalregister III im Laufe des Jahres eingegangen	ℳ 5,977.50				
Erlös für Generalregister I u. II im Laufe des Jahres eingegangen .	- 631.50	6,609	00		
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen vom 1./7. 1898 bis 1./7. 1899		8,526	00		
Coursgewinn auf Beiträge vom Auslande . . .		24	00		
Gesammt-Einnahme		.	.	144,443	90
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:					
ℳ 66,000 Deutsche 3 % Reichsanleihe		.	.	59,854	70
	Summa . .	.	.	204,368	75

Vermögens-Aufstellung.

	ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	.	.	5,253	75
Werthpapiere:				
ℳ 178,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe zu 98,00	.	.	174,440	00
ℳ 61,000 » 3 % » » 89,60	.	.	54,656	00
ℳ 300,000 Antheilscheine Hofmann-Haus G.m.b.H.	.	.	300,000	00
Summa . .	.	.	534,349	75

Berlin, den 1. December 1899.

Der Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Abschluss
Gesellschaft“ für das Jahr 1899.

Ausgaben.		ℳ	₰	ℳ	₰
Berichte: Drucklegung	ℳ 27,608.00				
Portiauslagen	- 12,572.45	40,180	45		
Gehälter:					
Generalsecretär	ℳ 10,000.00				
Gehülfe der Redaction	- 1,500.00				
Gehülfe des Schatzmeisters	- 2,000.00				
Gehülfe des Secretariats	- 1,200.00				
Register für 1898	- 1,662.50	16,362	50		
Verschiedene Ausgaben:					
für die Bibliothek	ℳ 1,651.50				
für die Redaction	- 420.50				
für die Schatzmeisterei	- 369.40				
für das Secretariat	- 3,497.85				
für Sonderabdrücke	- 2,708.50				
für Reisen, Adressen und Kränze	- 1,506.40	10,154	15	66,697	10
Centralblatt: Drucklegung	ℳ 24,345.25				
Portiauslagen	- 6,510.30	30,855	55		
Gehälter:					
Redacteur	ℳ 5,750.00				
Vertreter des Redacteurs	- 900.00				
Referate	- 9,989.60				
Register für 1898 II u. 1899 I	- 1,200.00	17,839	60	48,695	15
Besondere Ausgaben:					
Handbuch Beilstein		4,689	90		
Hofmann-Haus zur Ergänzung der Gesellschaftseinlage auf	ℳ 300,000	13,226	55	17,916	45
Gesammt-Ausgabe				133,308	70
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:					
ℳ 70,000 Deutsche 3 % Reichsanleihe				65,806	30
Kassebestand in baar				5,253	75
	Summa			204,368	75

Für die Richtigkeit:

Berlin, den 12. December 1899.

Dr. B. Genz. L. Schaeffer. Karl Keferstein.

Genehmigt und vollzogen:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Landolt, Präsident. Pinner, Schriftführer.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1899 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Abel, Dr. J., Ludwigshafen a. Rh.
Adamientz, S., Berlin.
Alapont, Prof. J., Valencia.
Albert, M., Rostock.
Alfa, J., München.
Andreocci, Prof. Dr. A., Catania.
Ansel, O., Tübingen.
Auerbach, M., Berlin.
Baer, Dr. S. H., New York.
Bahatrian, G., Genf.
Bartsch, F., Rostock.
Bauer, Dr. F., Berlin.
Bauer, P., Erlangen.
Bauer, R., München.
Berkherner, R., Erlangen.
Bernhard, Dr. E., Griesheim a. M.
Berolzheimer, D. D., Würzburg.
Bertsch, A., Gundershofen.
Beyerinck, Prof. Dr. M. W., Delft.
Bijl, H. C., Amsterdam.
Biron, Dr. E. v., St. Petersburg.
Bleier, Dr. L., Breslau.
Bogert, M., New York.
Boks, A. J., Apeldoon.
Bonati, Dr. A., Biebrich.
Bradburg, Prof. Dr. R., Philadelphia.
Brandt, O., Rostock.
Breukelevan, M. van, Delft.
Browning, Dr. P., New Haven.
Brucker, C., New York.
Bruhn, G., Hannover.
Brunner, Prof. Dr. K., Prag.
Brunner, J., Aschaffenburg.
Burrows, H., Heidelberg.
Byvanck, Dr. H., Batavia.
Clowes, G., London.
Crofts, J. M., Yorkshire.
Demant, J., Mülhausen.
Dieckmann, Dr. O., Cincinnati.
Diels, Dr. O., Berlin.
Ditthorn, F., Strassburg.
Doctor, Dr. G., Wien.
Doering, Dr. K., Wesel.
Dorp, G. C. A. van, Leiden.
Dreher, Dr. C., Freiburg.
Dreher, Dr. K., Höchst.
Dreverhoff, Dr. P., Grimma.
Dubois, Prof. A., Clermont-Ferraud.
Düring, Dr. F., Nieder-Ingelheim.
Duret, Dr. A., Offenbach.
Ebers, A., Greifswald.
Eckhard, Dr. F., Mannheim.
Ehrhardt, Dr. R., Altona.
Eichelbaum, Dr. G., Berlin.
Eichwede, H., München.
Eisenlohr, Dr. H., Freiburg i. B.
Elkeles, Dr. G., Berlin.
Eller, K., Rostock.
Eltzbacher, Dr. J., Bonn.
Ephraim, Dr. F., Würzburg.
Estreicher v. Rozbierski, Dr. T., Krakau.
Eyk, C. van, Amsterdam.
Fahrenhorst, J., Greifswald.
Finckh, Dr. K. von, Hannover.
Fink, Dr. I., Wien.
Firemann, Dr. P., Washington.
Fischer, Dr. C., Berlin.
Flebbe, Dr. J., Leon.
Fleck, Dr. H., Philadelphia.
Flürscheim, B., Genf.
Franke, M., Rostock.
Frey, T., Zürich.
Friedmann, E., Berlin.
Friedrich, E. W., Chemnitz.
Fritsch, K., Rostock.
Frölich, J., Göttingen.
Fuelling, J. L., Chicago.
Ganz, Th., Freiburg.
Gast, Dr. R., Frankfurt.

Gentsch, Dr. C., Biebrich.
Gerber, M., Clermont-Ferrand.
Geuns, J. W. van, Amsterdam.
Gley, Dr. R., Berlin.
Glotz, A., Erlangen.
Goebel, Dr. E., Marnheim.
Goldberg, Dr. P., Freiburg.
Goldsmith, J. N., Brantham.
Gottlieb, Dr. J., Kowno.
Gottsche, O., Strassburg.
Götz, R., Prag.
Graefenhan, W., Rostock.
Grassi-Cristaldi, Prof. Dr. G., Catania.
Gsell, B., Mülhausen i. E.
Gubser, Al., Zürich.
Gutbier, Dr. A., Erlangen.
Gutmann, Dr. A., Weissenburg.
Halsey, Dr. J. T., New York.
Hanzlick, W., Mülhausen i. E.
Hartmann, Dr. H., Griesheim a. M.
Hartmann, L., Erlangen.
Havens, F. S., Hartford.
Heberlein, Ed., Zürich.
Hecker, G., Rostock.
Heinemann, Dr. F., Berlin.
Heinrichs, C., Erlangen.
Helbig, Dr. M., Wermsdorf.
Hellbom, O., Örebro.
Helmolt, Dr. H. v., Grünau.
Henkel, Dr. F., Hamburg.
Henze, Dr. M., Leipzig.
Herde, Dr. J., Schwientochlowitz.
Herz, Dr. A., Genf.
Herz, Dr. W., Breslau.
Hirtz, Dr. H., Winnington.
Hochstetter, R., Cincinnati.
Hoering, Dr. P., Offenbach.
Hohenemser, W., Charlottenburg.
Honcamp, F., Erfurt.
Horst, A. ter, Rotterdam.
Hulbert, E. B., Glastonberry.
Huntington, Dr. H., New York.
Huth, F. S., Breslau.
Jaenecke, Dr. E., Hannover.
Jahrmarkt, M., Leipzig.
Jenny, A., Mülhausen.
Jerdan, Dr. D. S., Edinburg.
Jessel, H., Berlin.
Johannssen, Dr. F., Brunsbüttel.
Jorre, Dr. F., Harburg.
Kaiser, Dr. F., Frankfurt.
Kayser, Dr. W., Berlin.
Keller, F., Karlsruhe.
Kemnitz, P., Rostock.
Kerschbaum, Dr. M., Holzminden.
Kersten, J., Charlottenburg.
Kippenberg, Dr. H., Charlottenburg.
Klemm, K., Leipzig.
Klien, A. R., Zürich.
Klitzsch, Dr. P., Rostock.
Knapp, Dr. Th., Basel.
Knell, C. W., München.
Koerger, L., Breslau.
Koerger, W., Erlangen.
Kohlschütter, W., München.
Koritzky, R., Rostock.
Krafft, E. v., Tübingen.
Krause, Dr. M., Eberswälde.
Krender, Dr. W., Heilbronn.
Krzmař, H., Prag.
Kugel, Dr. M., Halle.
Kunz, M., Zürich.
Lach, Dr. Th., Staupitzhof.
Landesen, G., Jurjew.
Lang, Dr. W., Griesheim.
Lange, O., Prag.
Langguth, Dr. W., Basel.
Laska, Dr. L., Offenbach a. M.
Lauenstein, Dr. O., Hannover.
Lemme, O., Berlin.
Leontjeff, J., Mülhausen.
Lepère, G., Strassburg.
Lerche, W., Moskau.
Levy, R. J., Manchester.
Ley, R. S. van der, Haarlem.

Liebig, Dr. H. v., München.
Linnemann, F., Erlangen.
Loeb, Dr. A., Charlottenburg.
Löwenhaupt, V. v., Graz.
Luc, A. de, München.
Marburg, Dr. E. C., Halle.
Marcuse, A., Berlin.
Matfus, I., Berlin.
Matis, M., Genf.
Mattsson, G., Helsingfors.
May, A., Halle.
Mayer, R., Stuttgart.
Mayr, Dr. E., Elberfeld.
Meerburg, P. A., Leiden.
Megerle, W., Zürich.
Meihuizen, S. H., Veendam.
Mentzel, K., Halle.
Meslaus, Prof. Dr. M., Paris.
Metzger, R., Tübingen.
Metzke, Dr. H., Dresden.
Meyer, G. M., New York.
Meyer, H., Göttingen.
Michel, E., Billancourt.
Mohr, O., Leipzig.
Montagne, P. J., Leiden.
Morgan, Dr. W. C., Jopeca.
Moses, Dr. N., Berlin.
Moyer, C., North Wales.
Mühle, P., Leipzig.
Müller, B., Leipzig.
Müller, F., Erlangen.
Müller, F., Rostock.
Müller, H., Zürich.
Müller, Dr. J., Mülheim.
Müller, Dr. W., Münster i. W.
Naoum, Dr. P., Offenbach.
Neimann, H. S., New York.
Neubauer, Dr. O., Winkel.
Neubner, R., Zernsdorf.
Noenen, Dr. F. van, Aachen.
North, H. A., New Haven.
Nowizki, Dr. A., Moskau.
Oberg, Dr. W., Berlin.
Oberländer, Dr. O., Karlsruhe.
Obermiller, J., Tübingen.
Oberreit, Dr. E., Ludwigshafen.
Oddo, Prof. G., Cagliari.
Oesterlin, C., Berlin.
Ohligmacher, Dr. C., Biebrich.
Ollendorf, G., Berlin.
Orndorff, Prof. Dr. W. R., Ithaka.
Ossenbeck, Dr. A., Marburg.
Ottens, J., Rostock.
Paisa, A., Strassburg.
Palzer, G., Erlangen.
Pape, Dr., Rostock.
Paul, Prof. Dr. Th., Tübingen.
Pemsel, Dr. W., Strassburg.
Peschkes, M., Poppelsdorf.
Petow, Dr. K., Zeuthen.
Pfeiffer, Dr. H., München.
Pincussohn, Dr. L., Berlin.
Pitsch, M., Rostock.
Pohl, Prof. Dr. J., Prag.
Ponzio, Dr. G., Torino.
Pope, Th. H., Ponders End.
Puls, K., Rostock.
Rabe, W. O., Frankfurt.
Randone, Dr. G., Turin.
Rappeport, Th., Berlin.
Rathgen, Dr. F., Berlin.
Reidemeister, Dr. C., Schönebeck.
Reimann, H., Rostock.
Reindl, L., Erlangen.
Reinhard, Dr. K., Karlsbad.
Reubold, Dr. F., Ludwigshafen.
Rieche, Dr. A., Elberfeld.
Riggs, Dr. L. W., New York.
Ringer, W. E., Amsterdam.
Roeder, P., Zürich.
Roehmer, Dr. H., Rostock.
Roettgen, Dr. A., Darmstadt.
Rohde, Dr. A., Giessen.
Rohmer, M., Berlin.
Rohrbach, E., Rostock.
Rojahn, W., Leipzig.
Rosauer, Dr. O., Berlin.

Roth, E., Schiltigheim.
Roth, Dr. W., Breslau.
Rovaart, Dr. H. van de, Utrecht.
Russ, R., Karlsruhe.
Sachs, Dr. A., Breslau.
Sakarnin, Dr. N., Bolchowskaja.
Salaskin, Dr. S., St. Petersburg.
Salomon, H., Strassburg.
Sandelin, S. S., Helsingfors.
Schaal, F., Trier.
Schall, Dr. M., Erlangen.
Schaper, Dr. L., Ratzeburg
Scharwin, Dr. W., Moskau.
Scheven, W., Rostock.
Schilling, R. v., Halle.
Schmidt, J., Berlin.
Schmidt, Dr. O., Zürich.
Schneider, G., Rostock.
Schneider, M., Wien.
Schoonjans, Dr. A., Berlin.
Schottländer, F., Charlottenburg.
Schulz, Dr. F. N., Jena.
Schwabacher, Dr. F., Prag.
Schwarz, Dr. O., Stuttgart.
Schwarz, Dr. R., Prag.
Seidel, Dr. H., Wien.
Seidel, J., Dresden.
Seuffert, O., München.
Sheldon, N. L., Heidelberg.
Shoemaker, H. J., Tacoma.
Shuttleworth, A. E., Göttingen.
Siebert, Dr. O., Cassel.
Siegert, A., Mülhausen.
Sielaph, H., Berlin.
Silberrad, O., Buckhurst Hill.
Sjollema, Dr. B., Groningen.
Small, J. W., Jaffna.
Staudenmeyer, Prof. Dr. L., Freising.
Steger, A., Amsterdam.
Steiger, Prof. Dr. E, St. Gallen.
Steinbock, Dr. H., Berlin.
Stoddard, Dr. W. B., Boulder.
Stoffel, Dr. Fr., Barmen.
Stötzner, W., Karlsruhe.
Stoll, Prof. Dr. B., Proskau.
Strauss, Fr., München.
Streeker, W., Heidelberg.
Streng, Dr. F., Greppin.
Striegel, A., Leipzig.
Stüber, Dr. W., Erlangen.
Sturm, F., Breslau.
Şumuleanu, C., Charlottenburg.
Sundmacher, Dr. W., Hildesheim.
Tarugi, Dr. N., Pisa.
Thamm, E., Rostock.
Theel, Dr. W., Berlin.
Tigges, Dr. H., Charlottenburg.
Tir, L., Mülhausen.
Topaloff, W., Bernstadt.
Trantom, W., New Brighton.
Trautler, G., Rostock.
Tschirner, Fr., Zürich.
Uhlenhuth, Dr. R., Halle.
Uhlmann, Dr. C., Leverkusen.
Weisweiler, G., Wien.
Wendehake, B., Rostock.
Wennekes, H., Rostock.
Weppner, Dr. R., Werneuchen.
Westphal, Dr. A., Berlin.
Wiedermann, F., Charlottenburg.
Wiegand, Dr. O., Greifswald.
Woehler, Dr. L., Karlsruhe.
Woge, Dr. P., Hohenofen.
Wolman, Dr. L., Elberfeld.
Wynen, Th., Erlangen.
Wysman, Prof. Dr. H. P., Leiden.
Zbinden, Fr., Genf.
Zimmer, F., Rostock.
Zimmermann, R., Rostock.
Zuehl, Dr. E., Berlin.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.



Charles Friedel

geb. am 12. März 1832, gest. am 20. April 1899.

CHARLES FRIEDEL.

Wehmüthig, und doch von Dank und Verehrung erfüllt, möchte ich hier ein Blatt der Erinnerung dem Freunde und Mitarbeiter widmen, dem Manne, an dessen Seite ich 18 Monate in emsiger, rastloser Arbeit gestanden, der mir, dem Jüngeren, bald Lehrer, bald Freund, den Genuss des glücklichen Forschens verschaffte, und den ich in dieser Zeit kennen lernte als einen Menschen von edelstem Charakter, von reinster Frömmigkeit, von innigster Güte, beseelt von einem energischen Forschungstrieb und ausgestattet mit Allem, was zum Erfolg führt: hervorragende Kenntnisse, scharfe Beobachtungsgabe, besonnenes Urtheil, zähe Geduld und eine glückliche Hand.

Wir arbeiteten damals ganz allein in einem sehr einfach ausgestatteten Raume der Ecole des Mines. Kein Assistent und nur zeitweise ein Diener standen uns zur Verfügung, Mittel waren nicht vorhanden: wir waren ganz auf uns selbst angewiesen. Die äusseren Bedingungen waren also nicht günstig, umsomehr schlossen wir uns aneinander an. Alles, was unsere Wissenschaft betraf, wurde sehr eingehend besprochen, aber auch vieles Andere eifrigst discutirt. Kein Gedanke des Einen blieb dem Andern fremd, aber trotz aller principiellen Verschiedenheiten in politischen und religiösen Fragen kam es niemals zu ernstlichen Differenzen, dazu war Friedel eine viel zu ruhige, besonnene und liebenswürdige Natur, die jeder etwas schroffen Aeusserung meinerseits, eine freundliche Seite abzugewinnen wusste.

Friedel war eine imponirende und bestrickende Persönlichkeit, deren Grundtöne, Intelligenz und Güte, glücklich gemischt sich Jedem offenbarten. Sein Bild von jener Zeit steht heute noch deutlich vor meinen Augen. Aber welche Veränderungen sind in den dazwischen liegenden 30 Jahren vor sich gegangen! Auch er ist davon nicht unberührt geblieben! Nach meiner Abreise aus Paris suchten wir unsere nahen Beziehungen durch eine eifrige Correspondenz aufrecht zu erhalten. Er kam zu mir nach Heidelberg, und wir fuhren zusammen nach Dresden zur Naturforscherversammlung. Nach der Uebergabe von Paris im Jahre 1871 suchte ich ihn in Strassburg auf. Während er in Paris eingeschlossen war, hatte er seine Frau

verloren, die, eines Brustleidens wegen, ein südliches Klima aufgesucht hatte. Er war tief unglücklich, aber auch sehr erregt — und ganz ohne Missklang verlief diese Begegnung nicht. Später habe ich ihn noch wiederholt in Paris und Strassburg aufgesucht, nach Deutschland wollte er nach 1870 um keinen Preis mehr kommen. Unsere Anfangs sehr lebhafte Correspondenz wurde mit den Jahren merklich ruhiger, und wenn sie auch niemals ganz einschlief, so wurden die Briefe doch inhaltsärmer und die seinigen enthielten zuletzt nur noch Klagen über seine Gesundheit und spärliche Nachrichten über die Familie.

Wenn ich daher jetzt die Feder ergreife, um das Lebensbild des Freundes zu entwerfen, so bin ich doch zunächst auf Berichte und Angaben Anderer angewiesen, und da mir diese nur sehr spärlich zugekommen sind[1]), so muss ich sehr fürchten, dass dem Bild die Unmittelbarkeit und Frische fehlt, und dass die Detailzeichnung verwischt und unklar ist.

Charles Friedel wurde am 12. März 1832 in Strassburg geboren. Sein Vater war dort Banquier, seine Mutter, Virginie Duvernoy, die Tochter des bekannten Mineralogen G. L. Duvernoy, Professor am Collège de France und am Musée d'histoire naturelle in Paris.

Seine Schulbildung empfing Friedel am protestantischen Gymnasium seiner Vaterstadt. Im Jahre 1849 erhielt er das Diplom eines Bachelier ès lettres, im Jahre 1850 das eines Bachelier ès sciences physiques. Dann hörte er ein Jahr lang naturwissenschaftliche Vorlesungen an der Strassburger Universität, wo damals u. A. Pasteur und Daubrée lehrten. Auf den Wunsch seines Vaters aber unterbrach er diese Studien und trat in das Geschäft desselben, das er später übernehmen sollte. Allein es zeigte sich sehr bald, dass er dafür nicht geeignet und dass seine Neigung zu den Naturwissenschaften so ausgesprochen war, dass der Vater ihm die Fortsetzung seiner Studien gestatten musste, obgleich er der einzige Sohn war, und deshalb der Fortbestand des Geschäfts in Frage gestellt wurde.

Im Jahre 1852 geht er nach Paris zu seinem Grossvater Duvernoy und erhält schon im Jahre 1853 das Diplom eines Bachelier ès sciences mathématiques. Nun besucht er die Vorlesungen an der Sorbonne und erwirbt sich dort zunächst 1854 den Grad

---

[1]) Nach einer privaten Mittheilung Hanriot's ist Friedel's Haus, Rue Michelet 9, kurze Zeit nach seinem Tode und während der Abwesenheit der Familie, von unbekannten Menschen durchsucht worden, die alle Briefe, Documente u. dergl. zerstört haben.

eines licencié ès sciences mathématiques und später 1855 den eines licencié ès sciences physiques.

Damals war sein Lieblingsfach die Mineralogie, der er auch bis an sein Ende treu blieb, wenn auch seine bedeutendsten Forschungen auf dem Gebiete der Chemie liegen, der er sich aber erst später zuwandte. So erklärt es sich, dass er auf Vorschlag Sénarmont's im Jahre 1856 zum Conservator an der Mineraliensammlung der Ecole des Mines ernannt wird, welche Stellung er bis zum Jahre 1870 inne hat. Nach dem Neubau der Ecole des Mines am Boulevard Sébastopole erhielt er dort eine Privatwohnung, und im Jahre 1866 auch ein kleines Privatlaboratorium.

Seine neue Stellung war weit entfernt, seine ganze gewaltige Arbeitskraft in Anspruch zu nehmen, und so benutzt er die ihm bleibende Musse, um sich in der Chemie, die er bisher nur als Nebenfach behandelt hatte, weiter auszubilden. Sein Landsmann Wurtz war wenige Jahre vorher (1853) Professor an der Ecole de Médicine geworden und hatte dort ein, wenn auch bescheidenes, Unterrichtslaboratorium für Chemiker eingerichtet, das sich sehr bald eines grossen Rufes zu erfreuen hatte. Dort fing er an zu arbeiten, und dort hat er auch seine berühmten Untersuchungen über die Ketone ausgeführt. Zwischen Lehrer und Schüler entwickelte sich sehr bald ein sehr reges Freundschaftsverhältniss, das bis zu Wurtz' Tod dauerte, dem Friedel in seiner Biographie ein rührendes Denkmal der Liebe und Verehrung setzte.

Wurtz, der immer erst nach 10 Uhr in's Laboratorium kam, war gewohnt, uns Alle dort versammelt zu finden. Seine erste Frage galt aber stets Friedel, und nie machte er eine Beobachtung von einiger Wichtigkeit, ohne dass sofort durch das ganze Laboratorium der Ruf erscholl: »Où est ce bon Friedel?« Nicht nur, dass Wurtz das Bedürfniss hatte, von allem Wichtigen Friedel Mittheilung zu machen, sehr oft auch war es Friedel's Hülfe, die er wünschte. Wurtz hatte bei seiner grossen Lebendigkeit häufig kleine Unfälle, und da war es immer Friedel mit seiner Ruhe und Geschicklichkeit, der den Schaden repariren musste.

Aber nicht nur Wurtz stand er nahe, er war Allen im Laboratorium ein treuer Helfer und Berather, und Keiner konnte sich rühmen, so beliebt zu sein wie er. Alle wandten sich in schwierigen Fragen an ihn, wenn der »patron« nicht da war, da Jeder von seiner unermüdlichen Güte, von seiner Rechtschaffenheit und seiner ausserordentlichen Geschicklichkeit überzeugt war.

Im Jahre 1856 verheirathete er sich mit Mlle. Emilie Koechlin aus Mülhausen. Der Ehe, die eine ausserordentlich glückliche war, entsprossen 5 Kinder, ein Sohn und 4 Töchter, von denen allerdings die zweite Tochter mit 3 Jahren starb. Die anderen Töchter sind

verheirathet, die älteste hat aber schon früh ihren Mann verloren. Der Sohn Georges ist seit einigen Jahren Professor der Mineralogie an der Ecole des Mines in St. Etienne bei Paris.

Frau Friedel war nicht nur eine liebevolle Gattin, eine vorzügliche Mutter und Hausfrau, sie hatte denselben tief religiösen Sinn wie ihr Gatte und verwandte einen grossen Theil ihrer freien Zeit auf die Armenpflege, wobei sie übrigens von ihrem Gatten auf das Thatkräftigste unterstützt wurde.

Leider war die Ehe nicht von langer Dauer. Frau Friedel war eine zarte Frau, die frühe zu kränkeln begann. Im Jahre 1870 suchte sie Heilung von einem beginnenden Lungenleiden in Montreux, leider ohne Erfolg. Sie ist dort, wie schon erwähnt, während der Belagerung von Paris gestorben.

Das war für Friedel ein harter Schlag, und nicht nur für ihn, sondern auch für die Kinder, ein unersetzlicher Verlust. Die Sorge um diese und deren Erziehung veranlassten ihn, im Jahre 1873 eine zweite Ehe einzugehen, und zwar wählte er eine Freundin seiner ersten Frau, Frl. Louise Combes, Tochter des bekannten Ingenieur und Director der Ecole des Mines, der im Jahre vorher gestorben war. Sie stand dem Hause schon lange nahe und hatte mit ihnen gemeinschaftlich Wohlthätigkeit geübt und gepflegt. Aus dieser Ehe wurde ihm 1874 noch ein Sohn geboren.

Unterdessen hatte sich Friedel's Stellung wesentlich gebessert. Im Jahre 1871 wurde er nach dem Rücktritt von Des Cloizeaux mit dessen Vorlesungen an der Ecole normale betraut und bald darauf zum Maître de Conférences daselbst ernannt. 1876 wird er Professor der Mineralogie an der Sorbonne und 1884, nach Wurtz' Tod, erhält er den Lehrstuhl für organische Chemie an der ersten Universität Frankreichs.

Die Einrichtungen des Laboratoriums waren zunächst sehr ungenügend, doch durch den Neubau, der aber erst in den neunziger Jahren vollendet wurde, werden seine Wünsche wenigstens grösstentheils befriedigt.

An der Sorbonne wurde er Chef d'Ecole; dort hat er eine grosse Zahl von Schülern herangebildet, die mit Begeisterung und Verehrung ihm anhingen und seinen Tod als den des Führers und Meisters tief beklagen. Er war ihnen nicht nur in allen wissenschaftlichen Dingen ein treuer Berather, sie verehrten in ihm einen zweiten Vater, der seine Fürsorge auch auf ihr privates Wohl ausdehnte.

Die Stellung, die Friedel als Professor der Sorbonne und Director eines grossen Laboratoriums einnahm, war eine hervorragende, und gross war sein Einfluss, den er ausüben konnte, da er seit Frémy's Tod Senior der chemischen Section in der französischen

Akademie wurde, in die er schon 1878 gewählt worden war. Aber er hat es stets verschmäht, eine grössere politische Rolle zu spielen. Umsomehr aber hat er gewirkt, und überall da hat er seinen ganzen Einfluss eingesetzt, wo er als Fachmann und feuriger Patriot die Ueberzeugung hatte, dass etwas geleistet werden müsse. Namentlich sind es zwei Schöpfungen, die speciell seiner Initiative entsprungen sind. Die eine, l'Ecole Alsacienne, welche schon 1871 in's Leben trat, war eine Schule für den Secundärunterricht, die besser als die »lycées« für die moralische und körperliche Erziehung der Kinder sorgen und diesen liberalere und rationellere Anschauungen beibringen sollte. Friedel war von Anfang an Administrator der Schule und blieb Mitglied des Aufsichtsraths derselben bis zu seinem Tode. Die zweite Schöpfung, die aus denselben Gesichtspunkten hervorgegangen ist, wonach eine Reorganisation der ganzen Bildungs- und Unterrichts-Verhältnisse Frankreichs vorgenommen werden müsse, um das durch den Krieg geschwächte Land zu stärken und gegen neue derartige Krisen zu schützen, war die Einführung des praktischen Unterrichts der angewandten Chemie an der Sorbonne. Welche Kämpfe und Schwierigkeiten ihm hier in den Weg gelegt wurden, kann der ermessen, der ähnlichen Zielen an einer deutschen Universität nachstrebte. Es ist kein Zweifel, dass sein von Hause aus so kräftiger Körper durch die mit diesen Aufregungen verbundenen, seelischen und physischen Anstrengungen sehr gelitten hat, und dass sein Herzleiden und sein früher Tod damit zusammenhängen. Erst nach jahrelangen Kämpfen mit der »Facultät« ist es ihm gelungen, diese von der Richtigkeit seiner Ansichten zu überzeugen, und das Parlament und die Regierung für dieselben zu gewinnen, sodass die Einrichtung 1896 in Kraft trat. Was er damit wollte, brauche ich dem Leserkreis der »Berichte« kaum auseinanderzusetzen: er wollte der Technik ein für diesen Beruf wissenschaftlich und praktisch durchgebildetes Material an jüngeren Leuten liefern, welches diese in Stand setzen sollte, besser als bisher die Concurrenz des Auslandes zu überwinden. Es waren also zwei Factoren, von denen er eine Wiedererstarkung seines geliebten Vaterlandes erwartete: Hebung der sittlichen und physischen Kräfte der Jugend und Aufschwung der Industrie.

Sehr viel Zeit widmete er auch der Société chimique, deren Sitzungen er fast regelmässig beiwohnte und die ihn viermal zu ihrem Präsidenten wählte. Auch war er schon als Präsident für das Ausstellungsjahr 1900 designirt. Dies war der wohlverdiente Dank sowohl für seine wissenschaftlichen Arbeiten, die er fast alle in der Gesellschaft vortrug, als auch für die Sorge, die er an den financiellen Verhältnissen derselben nahm und die er in Gemeinschaft mit seinem Freunde Scheurer-Kestner günstig dadurch zu gestalten

wusste, dass er die Anregung gab zu der Sammlung eines Kapitals, welches die Industriellen Frankreichs der »Gesellschaft« überwiesen.

Schliesslich muss hier der zeitraubenden Anstrengungen gedacht werden, die er sich zur Herstellung einer neuen Nomenclatur gab.

Auf dem Chemikercongress, der 1889 in Paris tagte, war eine Commission gewählt worden, die sich mit einer Reform der chemischen Nomenclatur beschäftigen sollte. Von dieser wurde er zum Präsidenten ernannt, und so präsidirte er auch dem chemischen Congress in Genf 1894, wo die Principien einer rationellen Nomenclatur wenigstens für einen Theil der organischen Chemie festgelegt wurden.

Schon damals war er leidend und den grossen Anstrengungen seiner vielseitigen Thätigkeit kaum mehr gewachsen. Hätte er Schonung gekannt, so wäre ihm vielleicht ein längeres Leben beschieden gewesen. Er aber hatte Freunden gegenüber erklärt, dass er im Beruf event. während seiner Thätigkeit sterben wolle. Fast hätte sich das Letztere wirklich ereignet, da er in den letzten Monaten seines Lebens häufig mit Herzschwächen zu kämpfen hatte. Ein solcher Anfall befiel ihn im März 1899 im Laboratorium und war so heftig, dass man ihn verloren gab. Er raffte sich aber wieder auf und reiste wie meist im Frühjahr zu einer seiner Töchter nach Montauban, die dort an einen Professor verheirathet war; dort aber ist er, umgeben von den Seinigen, am 20. April 1899 einem neuen Anfall erlegen.

Nach diesem kurzen Lebenslauf komme ich zu meiner eigentlichen Aufgabe, der Darstellung der wissenschaftlichen Leistungen Friedel's.

Diese lassen sich in 6 Gruppen theilen:

1. Untersuchungen über Ketone.
2. Arbeiten über Silicium und Titan.
3. Synthese des Glycerins.
4. Neue allgemeine Methode der Synthese in der aromatischen Reihe.
5. Kleinere chemische Arbeiten.
6. Mineralogische Untersuchungen.

1. Untersuchungen über Ketone. 1857—1866.

Als Friedel 1857 seine Arbeiten über die Ketone begann, war die Constitution derselben nur sehr ungenügend bekannt. Chancel hatte 1845 die Ketone den Aldehyden an die Seite gestellt[1]), indem er die Analogie ihrer Bildungsweisen hervorhob.

Zu Gunsten dieser Auffassungsweise mehrten sich die Gründe: Seit Langem wusste man[2]), dass bei der trocknen Destillation essig-

[1]) Compt. rend. 20, 580. [2]) Vergl. Kopp, Gesch. d. Chem. 4, 342.

saurer Salze ein eigenthümlicher Körper entstehe, dessen Zusammensetzung von Liebig[1]) und Dumas[2]) festgestellt worden war und den man Aceton nannte. Williamson verallgemeinerte diese Bildungsweise, er entdeckte 1851 die gemischten Ketone durch Destillation von Gemengen fettsaurer Salze[3]). Im Jahre 1855 zeigte Piria[4]) und etwa gleichzeitig auch Limpricht[5]), dass durch Destillation eines Gemenges von fettsauren mit ameisensauren Salzen Aldehyde entstehen. Schon vorher hatte Bertagnini die bemerkenswerthe Eigenschaft der Aldehyde, sich mit Bisulfiten zu vereinigen, kennen gelehrt[6]) und Limpricht hatte nachgewiesen, dass sich die Ketone ebenso verhalten[7]). Städeler zeigte schliesslich, dass weitere Analogien zwischen Ketonen und Aldehyden in der Additionsfähigkeit beider Körpergruppen für Blausäure[8]) und in ihrem Verhalten gegen Ammoniak gefunden werden können.

In jener Zeit fasste man, diesen Analogien entsprechend, nach dem Vorgang Gerhardt's[9]), die Ketone als Aldehyde auf, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzt sei. Kekulé nennt sogar noch 1859 die Ketone Aetherarten der Aldehyde[10]), schreibt aber die richtige Formel $CO<^{CH_3}_{CH_3}$.

Kolbe ist dagegen in seiner berühmten Abhandlung von 1860 der heutigen Auffassung sehr nahe gekommen[11]), wurde aber wegen seiner eigenthümlichen Schreibweise nur von Wenigen, wenn überhaupt, verstanden. Er hat aber damals mit grosser Bestimmtheit die Entdeckung der secundären und tertiären Alkohole vorausgesagt und angegeben, dass durch Oxydation der secundären Alkohole Ketone entstehen müssen. Freilich hat er nicht gewusst, in welcher Weise solche Alkohole hergestellt werden sollten.

Ich glaube also, dass man, ohne Kolbe zu nahe zu treten, sagen kann, dass erst durch Friedel die Constitution der Ketone festgestellt wurde.

Zunächst studirt Friedel das Verhalten der Ketone gegen Phosphorpentachlorid und zeigt, dass sie sich ebenso wie die Aldehyde verhalten[12]). Cahours hatte aus Benzaldehyd das Benzalchlorid gewonnen[13]), und Friedel weist nach, dass auch bei den Ketonen zu-

[1]) Ann. d. Chem. 1, 223.
[2]) Ann. d. Chem. Phys. (2) 49, 208.
[3]) Journ. Chem. Soc. 4, 238.
[4]) Ann. d. Chem. 100, 104.
[5]) Ann. Chem. 97, 368.
[6]) Ann. d. Chem. 85, 179, 268.
[7]) ibid. 93, 238.
[8]) ibid. 111, 320; vergl. Winkler, ibid. 18, 310 u. Liebig, ibid. 18, 319.
[9]) Lehrbuch I, 700.
[10]) Lehrbuch I, 606.
[11]) Ann. d. Chem. 113, 305.
[12]) Compt. rend. 45, 1013. Ann. d. Chem. 112, 236.
[13]) Ann. Chim. Phys. (3) 23, 329. 1848.

nächst eine Vertretung des O durch Cl_2 erfolgt, und so bei dem Aceton das sogenannte Methylchloracetal, isomer dem Propylenchlorid, gebildet wird. Dasselbe verliert leicht Salzsäure und liefert Chlorpropylen. Aehnlich vollzieht sich die Reaction bei dem Butyron, dem Acetophenon und dem Methylpropylketon, die Friedel nach Williamson's Methode kurz vorher entdeckt hatte.

Friedel schliesst aus diesen Versuchen mit Recht, dass das Aceton nicht dem Typus H_2O, sondern dem Typus H_2 entspricht und schreibt es $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$. Nach ihm ist es keine ätherartige Verbindung, und für diese Ansicht findet er den endgültigen Beweis in seinem Verhalten gegen Natriumamalgam, was ihn zur Entdeckung des Isopropylalkohols, des ersten secundären Alkohols, führt (1862).

Wurtz hatte kurz vorher das Aethylenoxyd durch Natriumamalgam in Alkohol verwandelt, hatte aber diese wichtige Reaction nicht auf den Aldehyd ausgedehnt, weil er überzeugt war, dass dieser in der alkalischen Lösung verharzen würde. Friedel dagegen verwandelt so Valeral in Amylalkohol und Benzaldehyd in Benzylalkohol[1]), wobei er noch ausdrücklich nachweist, dass der Letztere nicht durch Spaltung des Aldehyds in Alkohol und Säure, sondern wirklich durch Wasserstoffaddition gebildet wird. Im Anschluss daran studirt er die Einwirkung des Natriumamalgams auf Aceton, wobei er den Isopropylalkohol erhält, dessen Alkoholnatur er bestimmt nachweist, und aus dem er durch Oxydation Aceton regenerirt[2]). Er lässt die Frage nach der Identität seines Alkohols mit dem von Berthelot aus Propylen dargestellten[3]) zunächst unentschieden, und erst nachdem Berthelot den Nachweis erbracht, dass beide Alkohole sich bei der Oxydation identisch verhalten[4]), erkennt er die Identität an.

Durch diese Untersuchungen war die Natur des Acetons und der Ketone überhaupt endgültig festgestellt. Schon die Bildung des Dichlorpropans und des Monochlorpropens, von dem Friedel noch besonders die Identität mit der aus Propen gewonnenen Verbindung darthut, beweisen, wie Friedel auch hervorhebt, dass das Aceton keine ätherartige Verbindung sein kann, und ferner, wie wir heute sagen, dass die drei Kohlenstoffatome in directem Zusammenhang stehen[5]). Diese Ansicht wird gestützt durch die Entstehung des Isopropylalkohols und durch den Nachweis, den Friedel im Jahre 1864 führt, dass das aus Aceton gewonnene Chlorpropen durch Natriumalkoholat in Allylen verwandelt wird.

---

[1]) Compt. rend. 55, 53. Bull. soc. chim. 1862, 18.

[2]) Compt. rend. 55, 53, 60. Bull. soc. chim. 1863, 247; (2) 2, 82: 3, 250; 5, 322.

[3]) Ann. Chim. phys. (3) 43, 399. [4]) Compt. rend. 57, 797.

[5]) Vergl. auch Fittig (Ann. d. Chem. 133, 111).

Gleichzeitig mit dem Isopropylalkohol hatte Friedel Pinakon erhalten[1]), das kurz vorher von Fittig bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton entdeckt worden war[2]), und das von ihm und Städeler[3]) untersucht, dessen Constitution aber erst durch Friedel endgültig festgestellt wurde.

Dieser zeigt nämlich, dass das Pinakon durch Aufnahme von 2 H an 2 Moleküle Aceton entsteht und dass es ein ditertiäres Glykol mit sechs Kohlenstoffatomen ist. Er gewinnt daraus das Pinakolin, dessen Constitution aber erst viel später durch Butlerow's Arbeiten festgestellt wird.

An diese äusserst wichtigen und folgereichen Untersuchungen schliessen sich dann noch zwei Arbeiten, die er gemeinschaftlich mit Ladenburg ausführt, und von denen die erste die Herstellung eines Kohlenwasserstoffes bezweckt, dessen eines C-Atom mit allen vier Valenzen an Kohlenwasserstoffradicale gebunden ist, welches Ziel durch Behandlung von Methylchloracetol mit Zinkäthyl erreicht wird[4]). Die zweite Untersuchung versucht die Isolirung des dem Methylchloracetol (Dichlor-2-propan) entsprechenden Propens, führt aber zu dem bereits bekannten Propen[5]).

Alle diese Untersuchungen (mit Ausnahme der zwei in letzter Linie erwähnten) vereinigt Friedel im Jahre 1868, und diese bilden die erste These seiner Doctordissertation, welche er dann im Februar 1869 vor der Examencommission, bestehend aus Delafosse, Desains und Sainte-Claire Deville, vertheidigt.

Untersuchungen über Silicium, gemeinschaftlich mit Crafts und Ladenburg 1863—1870.

Bei Beginn dieser Untersuchungen 1863 war man über das Atomgewicht des Siliciums noch nicht im Klaren. Gestützt auf Berzelius' Autorität hielten manche Chemiker an der Formel SiO_3 für Kieselsäureanhydrid und an dem Atomgewicht Si = 21 fest, obgleich die Bestimmung der Dampfdichte des Chlorsiliciums schon 1826 Dumas zur Aufstellung der Formeln $SiCl_2$ (Si = 14) oder $SiCl_4$ (Si = 28) bewogen hatte. Für diese Formulirung trat besonders Gaudin[6]) ein, von dem die Dampfdichtebestimmung als beweisend angesehen wurde. Ein weiteres Argument für diese Auffassung ward von Marignac[7]) gefunden durch den Nachweis des Isomorphismus zwischen Kieselfluor- und Zinnfluor-Verbindungen (1858). Nichtsdestoweniger hält Wöhler noch im Jahr 1857 an der Formel

[1]) Compt. rend. 60, 346.
[2]) Ann. d. Chem. 110, 25; 114, 54.
[3]) ibid. 111, 277.
[4]) Compt. rend. 63, 1083.
[5]) Bull. soc. chim. (2) 8, 146.
[6]) Ann. chim. phys. 52, 125.
[7]) Ann. d. Chem. 107, 94.

$SiCl_3$ fest, und Fehling schreibt im Handwörterbuch 1859 (Band VII, 971): Da manche Erscheinungen gegen die Formel Si_2O_4 sprechen, namentlich die einfachere Formel mancher Silicate, so wird das Aequivalentgewicht durchgängig zu Si = 21 angenommen.

Friedel hält durch die von Dumas und Marignac aufgefundenen Thatsachen den Nachweis für das Atomgewicht Si = 28 erbracht. Er will aber diese Auffassung durch chemische Gründe stützen und dies gelingt ihm vollständig, ja, seine Versuche führen ihn weit über das erste Programm hinaus. Es ergiebt sich aus ihnen eine Analogie zwischen Silicium und Kohlenstoff, die in der Vierwerthigkeit beider Elemente keinen genügenden Ausdruck findet. Es gelingt nämlich der Nachweis, dass man organische Verbindungen herstellen kann, worin ein Theil des Kohlenstoffs durch Silicium ersetzt ist, und schliesslich wird durch die Entdeckung der Aethylreihe des Siliciums gezeigt, dass das Silicium, ebenso wie der Kohlenstoff, sich mit sich selbst verbinden kann. Freilich sind die meisten derartigen Siliciumverbindungen im Gegensatz zu den Kohlenstoffverbindungen sehr unbeständig, während sich die aus Silicium und Kohlenstoff hergestellten Körper beständig erweisen.

Die Arbeiten beginnen mit der Darstellung von Abkömmlingen des von Ebelmen [1]) entdeckten Kieselsäureesters.

Zur Feststellung des Molekulargewichts desselben auf chemischem Wege wird Friedel durch Williamson's grundlegende Versuche geleitet.

Er lässt Chlorsilicium auf den Ester einwirken, wodurch ihm die Darstellung folgender Verbindungen [2]) gelingt:

$$SiCl(OC_2H_5)_3,\ SiCl_2(OC_2H_5)_2 \text{ und } SiCl_3(OC_2H_5).$$

Es ist also möglich, 1/4 der vorhandenen OC_2H_5-Gruppen durch Cl zu ersetzen und damit ist die Formel

$$Si(OC_2H_5)_4 \text{ und } Si = 28$$

endgültig bewiesen.

Aus diesen sog. Chlorhydrinen stellt er durch Behandlung mit Amylalkohol verschiedene Aethylamylester her, die neue Argumente für seine Ansicht liefern.

Ferner erhält er bei der Darstellung des Kieselsäureesters als Nebenproduct den Dikieselsäurehexäthylester, der bei Zugrundelegung des Atomgewichts Si = 28 der Formel $Si_2(OC_2H_5)_6$ entspricht. Man versteht sehr leicht, wie ein solcher Körper aus $Si(OC_2H_5)_4$ durch kleine Mengen von Wasser gebildet wird, während das Atomgewicht Si = 21, für diesen Hexäthylester zur unmöglichen Formel $Si_8O_3(OC_2H_5)_{16}$, also ad absurdum führt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 52, 324 und 57, 319.

[2]) Friedel und Crafts, Compt. rend. 56, 590 und 60, 970.

Die rasche und endgültige Erledigung der gestellten Aufgabe erweckte den Wunsch, weiter in das Gebiet einzudringen und so wird jetzt nach dem Vorgang von Bunsen, Frankland, Löwig, Cahours u. A. versucht, Silicium-Aethyl und -Methyl darzustellen. Dies gelingt durch Behandlung des Chlorürs mit Zinkalkyl [1]). Schon die Beständigkeit des Siliciumäthyls, welches ohne Veränderung mit Alkalien gekocht werden kann und von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, giebt Veranlassung, dasselbe einem Kohlenwasserstoffe an die Seite zu stellen. Diese Analogie findet eine weitgehende Bestätigung bei der Untersuchung der Einwirkungsproducte durch Chlor. Hier wird nicht, wie bei der Behandlung des Arsenmethyls durch Chlor oder des Zinnäthyls durch Jod ein Alkyl durch ein Halogen vertreten, sondern es findet wie bei den Kohlenwasserstoffen Ersatz eines Atoms Wasserstoff durch 1 Atom Chlor statt. Trotz aller Schwierigkeiten gelingt es ihm, den Körper $SiC_8H_{19}Cl$ im reinen Zustand zu isoliren; er weist darauf hin, dass seine Zusammensetzung ein weiteres, schlagendes Argument zu Gunsten der Vierwerthigkeit des Siliciums und dessen Atomgewichts 28 ist, und verwandelt ihn mit Hülfe von Natriumacetat und Kali in den »Silicononylalkohol«, dessen Alkoholnatur durch eine Natriumverbindung bewiesen und der als ein Nonanol aufgefasst wird, dessen eines Kohlenstoffatom durch Silicium ersetzt ist.

Nachdem so die Natur des Siliciums definitiv festgestellt ist, musste gezeigt werden, dass alle Argumente, welche gegen die Vierwerthigkeit desselben geltend gemacht worden waren, auf Irrthum beruhen.

Da waren zunächst eine Reihe von Siliciumverbindungen, die Wöhler und Buff im Jahr 1857 dargestellt hatten und deren Formeln, an und für sich schon sehr unwahrscheinlich, mit dem Atomgewicht Si = 28 unvereinbar waren [2]). Friedel beschliesst eine Wiederholung dieser Versuche, durch welche eine ganz andere Auffassung der Wöhler'schen Körper möglich wird [3]).

Das von Wöhler und Buff erhaltene Chlorür entspricht in reinem Zustand der Formel $SiCl_3H$ und wird als Siliciumchloroform angesprochen, es liefert durch Zersetzung mit Wasser bei 0° das Siliciumameisensäureanhydrid, $Si_2O_3H_2$, und durch Alkohol den dem Kay'schen Aether entsprechenden Silicoameisenester, $SiH(OC_2H_5)_3$. Dieser geht durch Natrium in Siliciumwasserstoff, SiH_4, über, der so zuerst in reinem Zustand erhalten wird.

---

[1]) Friedel und Crafts, Compt. rend. 61, 792; Bull. soc. chim. [2] 3, 356.

[2]) Ann. d. Chem. 104, 94.

[3]) Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 143, 118.

Ferner wird eine von Pierre erhaltene Verbindung revidirt, deren Formel zu $SiCl_2S$ (Si = 21, S = 16) angegeben worden war [1]). Die richtige Formel ist $SiCl_3SH$ (Si = 28, S = 32), es ist ein Trichlormercaptan des Siliciums [2]), dessen chemische Natur namentlich durch Behandlung mit Brom festgestellt wird. Dabei entwickelt sich Bromwasserstoff und es bildet sich ein Chlorobromür des Siliciums, welches auch aus Siliciumchloroform und Brom entsteht. Interessant ist, dass die diesem Siliciummercaptan entsprechende Kohlenstoffverbindung erst viel später aufgefunden wurde.

Jetzt versucht Friedel, um die Analogie zwischen Kohlenstoff und Silicium noch weiter zu verfolgen, Verbindungen herzustellen, bei denen 2 Siliciumatome unter einander gebunden sind. Zunächst allerdings gelingt die Herstellung solcher Körper nicht. Beim Durchleiten von $SiCl_4$ durch glühende Röhren, wirkt der Sauerstoff des Porzellans oxydirend, und es bildet sich Si_2OCl_6, ein Siliciumoxychlorür [3]), das durch Alkohol in den schon oben erwähnten Siliciumhexäthylester und durch Zinkäthyl in Siliciumtriäthyloxyd, $Si_2O(C_2H_5)_6$, übergeht. das schon bei der Darstellung des Siliciumäthyls beobachtet worden war.

In jener Zeit hatte Friedel das Jodsilicium, SiJ_4, und das Siliciumjodoform, $SiHJ_3$, dargestellt und näher untersucht [4]). Das Erstere lieferte schliesslich das Material zur Gewinnung der Aethylreihe des Siliciums. Bei der Einwirkung von »molekularem Silber« geht es bei 300° in Siliciumhexajodür über [5]), aus dem durch Brom und Sublimat die entstprechenden Brom- und Chlor-Verbindungen und durch Wasser die Siliciumoxalsäure, $Si_2O_4H_2$, hergestellt werden. Durch Zinkäthyl entsteht das Siliciumhexäthyl, $Si_2(C_2H_5)_6$, eine bei 250° unzersetzt siedende, sehr beständige Flüssigkeit.

Noch einer Untersuchung will ich hier gedenken, die schon etwas früher ausgeführt wurde und auch zu interessanten Resultaten führte. Aus dem Monochlorhydrin des Kieselsäureesters (s. o.) wird durch Zinkäthyl und Natrium ein Analogon des Silicoameisenesters, der dreibasische Silicopropionsäureester, $SiC_2H_5(OC_2H_5)_3$, dargestellt [6]). Die Verseifung dieses Esters, die Gewinnung der reinen Silicopropionsäure, bot grosse Schwierigkeiten, sie gelang erst durch Anwendung einer originellen Methode. Der Ester wurde nämlich durch Erhitzen

---

[1]) Ann. d. Chem. 64, 259.

[2]) Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 145, 174.

[3]) Friedel und Ladenburg, Compt. rend. 66, 530; Ann. d. Chem. 147, 355.

[4]) Friedel, Bull. soc. chim. [2] 9, 1.

[5]) Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 203, 241.

[6]) Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 159, 259.

mit Acetylchlorid in ein Chlorür, $SiC_2H_5Cl_3$, verwandelt, aus dem durch Wasser die Silicopropionsäure, $SiC_2H_5O_2H$, entsteht.

An diese Versuche über Silicium schliessen sich solche über Titan an, die 1875 und 1876 gemeinschaftlich mit Guérin ausgeführt wurden, aber keine so glänzenden Resultate, wie jene lieferten. Es soll daher nur kurz über sie referirt werden.

Zunächst wird gezeigt [1]), dass Titantetrachlorid verhältnissmässig leicht aus einem Gemenge von Titansäure (Rutil) und Kohle durch Chlor bei Weissgluth entsteht. Durch Erhitzen desselben mit molekularem Silber wird daraus das Hexachlorid, Ti_2Cl_6, gewonnen. Dies aber konnte nicht isolirt werden, da es, den Angaben von Ebelmen entgegen, nicht unzersetzt destillirbar ist, sondern sich dabei in das Tetrachlorid und ein Dichlorid, $TiCl_2$ oder Ti_2Cl_4, zerlegt. Auch das Letztere ist schwer rein zu erhalten und wird durch ein Bromadditionsproduct $TiCl_2Br_2$, eine bei 176° siedende Flüssigkeit, näher charakterisirt.

In derselben Abhandlung wird dann noch ein zweites, bei 154° siedendes Chlorbromür, $TiCl_3Br$, beschrieben, das aus dem Hexachlorid durch Brom entsteht, ferner ein Oxychlorür, TiO_2Cl_2, das leicht aus Titandioxyd bei der Einwirkung von Wasserstoff und Titantetrachlorid entsteht. Auch ein Sesquioxyd des Titans wird dargestellt, welches mit dem Eisenoxyd isomorph ist und daher eine bedeutsame Ergänzung der natürlichen Titanoxyde bildet.

Er beschäftigt sich ferner mit den Verbindungen des Titans mit Stickstoff [2]) und zeigt, dass nur 2 solche Verbindungen existiren: Ti_3N_4, das schon von Liebig erhalten worden war und das er in kupferrothen Krusten gewinnt. Beim Glühen im Wasserstoffstrom verwandelt es sich in Ti_2N_2, welches auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Titansesquioxyd gebildet wird.

III. Synthese des Glycerins,
z. Th. gemeinschaftlich mit Silva 1871—1873.

Im Anschluss an seine Versuche mit Aceton studirt Friedel die Einwirkung des Chlors und des Chlorjods auf Isopropylchlorid, Chlorpropylen, Allylchlorid, Allyljodid, Chloroform etc. [3]). Durch diese Versuche, auf die näher einzugehen keine besondere Veranlassung vorliegt, gewinnt er die Ueberzeugung, dass es möglich sein müsse, das Glycerin, das bis dahin allen Bemühungen, es synthetisch darzustellen, widerstanden hatte, und dessen Synthese doch als Ausgangspunkt sehr

[1]) Friedel und Guérin, Compt. rend. 81, 889.
[2]) Friedel und Guérin, Ann. chim. phys. [5] 7, 24.
[3]) Compt. rend. 78, 1379; Bull. soc. chim. [2] 17, 386 und 532.

vieler anderer Synthesen von grosser Bedeutung war, aus den Elementen aufzubauen.

Der Versuch wird zunächst in folgender Weise ausgeführt [1]). Jodallyl wird in Propylenchlorür verwandelt, was nach seinen früheren Versuchen leicht möglich ist. Dieses geht durch trocknes Chlorjod in Trichlorhydrin über, aus dem durch Erhitzen mit Wasser Glycerin entsteht.

Da nun Propylenchlorür nach Friedel's früheren Versuchen auch aus Isopropylchlorid erhalten werden kann, dieses selbst aber aus Aceton, dessen vollständige Synthese keine Schwierigkeiten bietet, so war damit, nach Friedel's Ansicht, eine volle Synthese des Glycerins erreicht.

Berthelot ist anderer Ansicht. Er meint, dass bei Friedel's Versuchen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sei, dass das Trichlorhydrin aus Allylverbindungen, d. h. aus Glycerin selbst entsteht, wodurch das Resultat des Versuchs illusorisch werde [2]).

Friedel sieht sich daher genöthigt, seine Versuche so auszuführen, dass jeder Einwand ausgeschlossen ist. Er geht von Isopropylalkohol aus [3]), verwandelt diesen durch $ZnCl_2$ in Propylen und stellt daraus Propylenchlorür her, das er wie oben in Trichlorhydrin und Glycerin verwandelt.

IV. Neue Allgemeine Methode der Synthese in der aromatischen Reihe (mit Crafts) 1877—1890.

Die Entdeckung dieser überaus wichtigen Reaction wird vielfach als Friedel's grösste wissenschaftliche That betrachtet. Die Methode ist so bekannt, dass ich mich bei der Darlegung derselben auf wenige Worte beschränken kann.

Dieselbe gestattet die Einführung der verschiedensten Radicale in das Benzol und seine Homologen durch Behandlung derselben mit den Halogenverbindungen jener Radicale bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, und zwar werden dann jene Radicale ein- oder mehrmal in den Kohlenwasserstoff eingeführt. Ferner gestattet sie, die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff, Schwefel, Kohlensäure- und anderen Säureanhydriden (besonders Phtalsäureanhydrid) direct zu verbinden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid [4]).

Durch diese Reaction ist es möglich geworden, eine sehr grosse Zahl von Körpern, die vorher garnicht oder nur sehr schwer zugänglich waren, mit Leichtigkeit darzustellen und dadurch auch Fragen von

---

[1]) Friedel und Silva, Compt. rend. 74, 805.
[2]) Bull. soc. chim. [2] 18, 7. [3]) Compt. rend. 76, 1594.
[4]) Compt. rend. 84, 1392 und 1450; 85, 74 und 672 etc.

allgemeiner Bedeutung zu lösen. In dieser Hinsicht mag u. A. daran erinnert werden, dass erst durch die Friedel-Crafts'sche Reaction das Triphenylmethan in grösseren Mengen herstellbar und dadurch erst die Möglichkeit gegeben wurde, die Constitution des Rosanilins aufzuklären. Ganz ähnlich liegt der Fall bei dem Phtalophenon, dessen genauere Untersuchung erst den Schlüssel gab für die Aufklärung der Phtaleïne.

Interessant ist bei dieser ganz originellen Reaction, die wirklich, wie Minerva dem Haupte Zeus', ganz vollkommen aus dem Kopfe ihres Entdeckers zu Tage trat, die Geschichte ihrer Auffindung kennen zu lernen, über die uns Friedel selbst berichtet[1]): Damals sollten Versuche ausgeführt werden, um ein organisches Chlorür in das entsprechende Jodür zu verwandeln, und zwar sollte dies nach Gustavson[2]) geschehen, d. h. mittels Aluminiumjodid. Statt das Letztere als solches zu verwenden, ward nur Aluminium und Jod zugesetzt, wodurch eine sehr energische Reaction entstand. Aehnliches fand auch statt, wenn nur Spuren von Jod angewendet wurden. Auch so entwickelten sich Ströme von Salzsäure, woraus hervorging, dass die Reaction nicht im erwarteten Sinne verlief. Zur näheren Aufklärung wurde jetzt Aluminiumfeile auf Amylchlorid zur Einwirkung gebracht und dabei auch wieder eine lebhafte Reaction mit Salzsäureentwickelung beobachtet, bei der gleichzeitig gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe auftraten. Es zeigte sich aber dabei, dass die Reaction in dem Maasse, als das Aluminium verschwand und in Aluminiumchlorid überging, immer lebhafter wurde, sodass Friedel auf die Vermuthung kam, dass Letzteres die Zersetzung veranlasste.

Die Reactionsproducte waren übrigens so mannigfaltig, dass eine Einsicht in den Verlauf der Umsetzung nicht möglich wurde. Es schien also angezeigt, andere Beispiele zu wählen, und da kam die Erinnerung an Zincke's Reaction[3]), welche dazu führte, das Amylchlorür, mit Benzol gemischt, der Einwirkung von Aluminiumchlorid auszusetzen. Hier entstand Amylbenzol und damit war das erste Beispiel für jene bewunderungswerthe Reaction gefunden.

Was die Aufklärung des Reactionsverlaufs betrifft, so liegt darüber eine grosse Zahl von Versuchen vor[4]), doch ist es nicht gelungen, vollständige Klarheit zu erlangen. Sehr wahrscheinlich ist die Ansicht, welche Friedel bis zuletzt vertreten hat, dass zunächst eine Verbindung des aromatischen Kohlenwasserstoffs mit Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwickelung eintritt:

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 = C_6H_5Al_2Cl_5 + HCl,$$

[1]) Revue scientifique v. 2. März 1870, 820.
[2]) Diese Berichte 9, 1607. [3]) Ann. d. Chem. 159, 367.
[4]) Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] 1, 449; [6] 14, 433.

und dass das zugesetzte Chlorür dann das Aluminiumchlorid regenerirt und den neuen Körper bildet; z. B.

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + CH_3Cl = C_6H_5.CH_3 + Al_2Cl_6,$$

doch ist es nicht gelungen, die Aluminiumchlorbenzolverbindung zu isoliren.

Andererseits ist es durch Behandlung von Aluminium mit Quecksilberphenyl möglich geworden, ein Aluminiumphenyl darzustellen, welches sich der hypothetischen Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$ analog verhält, d. h. das mit Benzylchlorid, aber nicht mit Chlorbenzol reagirt, das durch Sauerstoff Phenol und durch Schwefel Phenylmercaptan erzeugt.

Bei der Durchführung der Reaction, die einer sehr allgemeinen Anwendung fähig ist, haben sich namentlich noch Ador, Balson und Roux betheiligt. Hier möge es genügen, einige der wichtigsten Anwendungen der Methode zu besprechen.

Durch Chlormethyl scheint aus Benzol die ganze Reihe der methylirten Benzole zu entstehen. Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol wurden so entdeckt und genau untersucht[1]). Aehnlich scheint es bei anderen, einwerthigen, aliphatischen Alkylen zu sein, und auch das symmetrische Triäthylbenzol ward einer genauen Untersuchung unterzogen[2]). Durch Benzylchlorid entsteht sehr leicht Diphenylmethan, das von Neuem eingehend studirt wird[3]). Aus Chloroform und Benzol entsteht Triphenylmethan; derselbe Körper bildet sich auch aus Tetrachlorkohlenstoff[4]). Acetylchlorid giebt mit Benzol Acetophenon, Benzylchlorid Benzophenon. Phosgen und Benzol liefern Benzoylchlorid und Benzophenon, Phtalsäurechlorid giebt mit Benzol Phtalophenon und Anthrachinon. Durch Sauerstoff entsteht aus Benzol Phenol, durch Schwefel Phenylmercaptan und Phenylsulfid. Aehnlich scheinen sich die homologen Kohlenwasserstoffe zu verhalten. Durch Kohlensäure entsteht Benzoësäure, durch schweflige Säure Benzolsulfinsäure, durch $(CN)_2$ entsteht Benzonitril, durch Aethylen Aethyl- und Diäthyl-Benzol. Durch Phtalsäureanhydrid und Benzol wird Orthobenzoylbenzoësäure gebildet[5]). Methylenchlorür liefert mit Benzol Diphenylmethan und Anthracen, mit Toluol Ditolylmethan und Dimethylanthracen[6]), mit *m*-Xylol bildet sich Tetramethyl- und mit Pseudocumol Hexamethyl-Anthracen.

Von Roux ist dann auf Friedel's Veranlassung gezeigt worden, dass die Methode auch auf das Naphtalin anwendbar ist[7]).

[1]) Compt. rend. 91, 257.

[2]) Bull. soc. chim. [2] 34, 365. [3]) Ebenda [2] 33, 337, 587.

[4]) Anfangs glaubte Friedel, dass sich dabei Tetraphenylmethan bilde (vgl. Revue scientifique vom 2. März 1878, p. 821).

[5]) Compt. rend. 86, 1368.

[6]) Bull. soc. chim. [2] 41, 322. Ann. chim. phys. [6] 11, 263.

[7]) Bull. soc. chim. [2] 41, 379.

Gleichzeitig mit der synthetischen übt das Aluminiumchlorür auch eine zersetzende (zersplitternde) Wirkung aus, und auch diese wurde von Friedel eingehend untersucht. Gemeinschaftlich mit Crafts zeigt er, dass aus Benzol so Toluol, Aethylbenzol und Diphenyl entstehen, während Toluol in Xylol, Aethyltoluol, Methylanthracen und Ditolyl verwandelt wird. Ferner zeigen sie, dass Diphenyl aus Benzol und aus Naphtalin entsteht u. s. f.[1]).

Schliesslich wird die Frage nach der Molekularformel des Aluminiumchlorids einer strengen Prüfung unterzogen und aus der Dampfdichtebestimmung bei nicht zu hohen Temperaturen im Gegensatz zu Nilson und Petterson die Formel Al_2Cl_6 für richtig erklärt[2]). Auch die Dichte des Eisenchlorids und des Galliumchlorids wird bestimmt, und auch hier führen ihre Beobachtungen zu den Formeln Fe_2Cl_6 und Ga_2Cl_6[3]).

Friedel weiss sehr wohl, dass mit diesen Arbeiten die reiche Fundgrube, die er entdeckt, lange nicht erschöpft ist, doch wendet er sich selbst anderen Arbeiten zu, und überlässt seinen zahlreichen Schülern die weitere Ausarbeitung des reichen Gebietes. Freilich kommt er ein Jahr vor seinem Tode nochmals auf den Gegenstand zurück und untersucht gemeinschaftlich mit Gorgeu die Zersetzung der gesättigten Fettkohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid[4]). Interessant ist bei dieser Untersuchung, dass Methan und Aethan aus den zugehörigen Quecksilberverbindungen, Hexan aus Mannit dargestellt wird, um die Reinheit der Körper sicher zu stellen.

V. Kleinere chemische Untersuchungen.

Hier ist zunächst über eine Untersuchung mit Wurtz zu berichten[5]), welche die Natur und Constitution der Milchsäure und verwandter Säuren zum Gegenstand hat, und welche sich an andere Abhandlungen von Wurtz über diesen Gegenstand anschliesst. Durch die Darstellung und Eigenschaften des Aethers und Aetheresters der Milchsäure wurde die zweiatomige Natur der Milchsäure, welche bekanntlich Kolbe bestritten hatte, des ferneren festgestellt und weiter nachgewiesen, dass die zwei in der Milchsäure vorhandenen typischen Wasserstoffatome verschiedenwerthig sind. Das eine ist sauer, das andere verhält sich wie das eine Wasserstoffatom des Propylglykols, aus dem die Milchsäure durch Oxydation entsteht. Und so erklären die Autoren die bemerkenswerthe Isomerie zwischen dem Milchsäureester und der Aethylmilchsäure.

An diese wichtige Untersuchung schliessen sich einige kleinere Arbeiten an, die Friedel gemeinschaftlich mit Machucca aus-

[1]) Compt. rend. 100, 692. [2]) Compt. rend. 106, 1764.
[3]) Compt. rend. 107, 306; vergl. auch Ann. chim. phys. [6] 19, 171.
[4]) Compt. rend. 127, 590. [5]) Ann. chim. phys. 3) 63, 101, 1861.

führte[1]), und worin der Uebergang der Brompropionsäure in Milchsäure, der der Brombuttersäure in Oxybuttersäure und der Dibrompropionsäure in Glycerinsäure nachgewiesen wird.

Ferner möge hier Erwähnung finden eine Arbeit, die er im Jahre 1863 mit Crafts ausführte und worin gezeigt wird, dass sich Ester mit Alkoholen ganz ähnlich umsetzen wie Salze mit Basen[2]). So entsteht aus Kieselsäureester durch Amylalkohol kieselsaures Amyl und aus Essigester durch denselben Alkohol Essigsäureamylester etc. Ferner wird gezeigt, wie aus Jodäthyl und Amylalkohol der gemischte Aether neben Jodwasserstoff sich bildet. Lässt man Jodamyl, selbst in kleiner Menge, auf Amylalkohol einwirken, so entstehen beim Erhitzen grosse Mengen von Amyläther, da die freiwerdende Jodwasserstoffsäure aus Amylalkohol immer wieder Jodamyl erzeugt.

An diese Untersuchung schliesst sich eine andere an, die freilich erst 6 Jahre später ausgeführt wurde und die Esterbildung beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Säurelösungen erklärt. Friedel zeigt nämlich, wie eine Säure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid in ihr Chlorid verwandelt wird, von dem allerdings nur kleine Mengen entstehen. Dieses regenerirt aber Salzsäure, wenn es auf einen Alkohol einwirkt und erzeugt so den Ester[3]).

Hier möge weiter über eine Untersuchung aus dem Gebiet der physikalischen Chemie berichtet werden, die zu wichtigen Resultaten geführt hat[4]). Bei Gelegenheit einer Arbeit über die Einwirkung von Chlor auf Methyläther entdeckt Friedel eine Verbindung von Methyläther mit Salzsäure, die bei — 2° siedet, und bei dieser Temperatur der Formel $6\,C_3H_6O,\,5\,HCl$ entspricht. Friedel nimmt nun an, dass man es hier mit einer in Dissociation begriffenen Substanz zu thun habe, der im Zustand der Reinheit die Formel $C_2H_6O,\,HCl$ zukommt und die als eine molekulare Verbindung angesehen werden muss. Er studirt nun diesen Körper sehr eingehend, d. h. er untersucht die Dampfdichte desselben bei den verschiedensten Temperaturen und Drucken, ferner untersucht er die Contraction, die gleiche oder verschiedene Volume von Methyläther und Salzsäure unter den verschiedensten Verhältnissen erleiden. Aus allen diesen Daten kann er dann mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass diese Verbindung auch im Dampfstrom noch existirt, wenn sie auch sehr stark dissociirt ist. Er benutzt diese Thatsache, um gegen die Eintheilung der Verbindungen in atomistische und molekulare zu Felde zu ziehen, da zwischen beiden Arten keine klare Unterscheidung gefunden werden könne.

[1]) Bull. soc. chim. 1861, 93. Compt. rend. 52, 1087.
[2]) Compt. rend. 57, 877, 986. [3]) Diese Berichte 2, 80, 313.
[4]) Compt. rend. 81, 152, 286. Bull. soc. chim. [2] 24, 160, 241; 1875.

Aber auch in anderer Beziehung sind seine Versuche von Wichtigkeit geworden. Sie bilden ein sehr schönes Beispiel für die Anwendung der Dissociationstheorie auf Gase, und man darf aus ihnen schliessen, dass bei einem fast völlig dissociirten Gase der nicht dissociirte Antheil dem äusseren Druck proportional ist, und ferner dass durch Beimengung eines der Zersetzungsproducte bei constant erhaltenem Volumen der Dissociationsgrad zurückgeht[1]).

Erwähnung darf hier auch finden, dass Friedel die bekannte Methode, aus den Sulfonsäuren die Kohlenwasserstoffe durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf zu regeneriren, selbstständig gefunden hat[2]), wenn auch Armstrong und Miller ihm in der Veröffentlichung derselben zuvorgekommen sind. Später, 1889, hat er übrigens gezeigt, dass eine in manchen Fällen bessere Methode zur Erreichung desselben Zweckes in der Destillation der Sulfosäuren oder ihrer Salze mit verdünnter Phosphorsäure besteht[3]).

Nur streifen will ich eine Arbeit über Meso- und Iso-Camphersäure[4]), welche die Beziehungen dieser Säuren zur Camphersäure behandelt, da sich noch nicht übersehen lässt, ob dieselbe bei der definitiven Feststellung der Constitution der Camphergruppe eine grössere Bedeutung gewinnen wird.

Dagegen muss auf eine Untersuchung aus dem Jahre 1891, welche sich mit der Erklärung der zwei isomeren Hexachloride des Benzols beschäftigt[5]), die einige Jahre vorher von Meunier aufgefunden worden waren[6]), hier näher eingegangen werden, schon wegen ihrer Bedeutung, und weil ich der Meinung bin, dass diese bisher nicht genügend gewürdigt wurde.

Friedel erklärt mit Recht jene Isomerie für eine stereochemische. Um aber die Frage möglichst klar zu stellen, sucht er zunächst die vielumstrittene Frage nach der Constitution des Benzols zu lösen. Er bedient sich dabei des Kekulé'schen Sechsecks, überträgt dieses aber in den Raum, indem er sich jedes Kohlenstoffatom als im Mittelpunkt eines regulären Tetraëders denkt. Die sechs Tetraëder sind dann bald doppelt (durch eine Kante) bald einfach (durch eine Ecke) mit einander verbunden. Die Tetraëder werden ferner so zu einander geneigt gedacht, dass die mit den vierten Valenzen verbundenen Wasserstoffatome gleich weit von einander entfernt sind. Dadurch glaubt Friedel dem Einwand, dass mehr als drei isomere Substitutionsproducte möglich sind, zu begegnen, und mir scheint, dass von allen Vorschlägen, die in dieser Hinsicht gemacht wurden, dies der beste ist.

[1]) Vergl. Nernst, Theor. Chemie 354, 355.
[2]) Friedel und Crafts, Bull. soc. chim. 42, 66, 1884.
[3]) Compt. rend. 109, 95.
[4]) Compt. rend. 113, 825. Bull. soc. chim. [3] 9, 27.
[5]) Bull. soc. chim. [3] 5, 130. [6]) Ann. chim. phys. [6] 10, 223.

In derselben Arbeit zeigt Friedel ferner, dass aus der Entstehungsart der beiden Hexachlorüre folgt, dass das eine als eine Cis-, das andere als eine Trans-Verbindung aufgefasst werden muss, bei welch letzterer 2 Atome Chlor in einer anderen Ebene als die übrigen vier liegen. Verfolgt man die Bildungsweise näher, so erkennt man, dass von dem Letzteren die dreifache Menge des Ersteren entstehen muss. Durch den Versuch findet man, dass etwa 1 Th. des octaëdrischen auf 3.5—4 Th. des klinorhombischen Hexachlorürs gebildet wird, also immerhin eine annähernde Bestätigung der Theorie.

Interessant ist ferner eine Arbeit, die Friedel im Jahre 1894 ausführt[1]) und durch die er eine ganze Reihe von Thiohypophosphaten im krystallinischen Zustand erhält. Er gewinnt diese Körper durch Erhitzen von Metall (z. B. Eisen, Aluminium, Kupfer, Blei etc.) mit der berechneten Menge von amorphem Phosphor und Schwefel im Einschmelzrohr auf dunkle Rothgluth. Es bilden sich jeweils Krystalle, die mechanisch getrennt werden und den Formeln $P_2S_6M'_4$ entsprechen. Etwas später ist es ihm dann gelungen, ganz ähnlich zusammengesetzte Selenverbindungen darzustellen, von denen das Silbersalz z. B. die Formel $P_2Se_6Ag_4$ besitzt[2]).

Schliesslich sei erwähnt, dass seine letzte Arbeit aus der organischen Chemie von der Darstellung eines fuchsinrothen Farbstoffs handelt, den er aus Methylacetanilid durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhält, und dem er die Formel $C_{20}H_{19}N_2Cl$ und den Namen Dimethyldiazino-methyldiphenylchlormethan beilegt, und von dem er mehrere Abkömmlinge beschreibt[3]).

Seine letzte chemische Untersuchung beschäftigt sich mit Gräberfunden in Abydos (Egypten)[4]). Von Interesse ist dabei die Untersuchung der Fette. Aus diesen ist nämlich das Glycerin so gut wie vollständig, offenbar durch langsame Oxydation, verschwunden und nur die Fettsäuren (Palmitin- und Stearin-Säure) sind übrig geblieben. Gleichzeitig fanden sich Azelaïn- und Pimelin-Säure, offenbar Oxydationsproducte jener Fettsäuren.

VI. Mineralogische und krystallographische Untersuchungen[5]).

Es ist bemerkenswerth zu constatiren, wie sich durch das ganze Leben dieses fruchtbaren Forschers auf chemischem Gebiet, das In-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1057.
[2]) Friedel und Chabrié, Bull. soc. chim. [3] 13, 163.
[3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1028.
[4]) Compt. rend. 124, 648.
[5]) Bei der Ausarbeitung dieses Abschnitts bin ich sehr wesentlich von meinem Collegen, Hrn. Prof. Hintze, unterstützt worden, dem ich dafür auch hier meinen ganz besonderen Dank ausspreche.

teresse an Mineralogie und Krystallographie wach erhält. Auch hier hat er Hochbedeutendes geleistet, und seine ersten und letzten Arbeiten gelten diesen Wissensgebieten.

Hier soll davon nur das Wichtigste hervorgehoben werden.

Ich gehe daher ganz kurz über seine zwei ersten Arbeiten, die sich mit einem Diamant-Zwilling[1]) und über Zirkonkrystalle mit Basis[2]) beschäftigen, hinweg. Von Bedeutung aber war die Entdeckung des Wurtzits, des hexagonalen Schwefelzinks[3]). Etwa gleichzeitig hatten St. Claire Deville und Troost[4]) durch Erhitzen von amorphem Schwefelzink im Wasserstoffstrom zur lebhaften Rothgluth hexagone Lamellen erhalten. Auch grössere Krystalle desselben Systems waren von ihnen durch Schmelzen eines Gemenges von Zinksulfat und Schwefelbaryum unter Zusatz von Flusspath erhalten worden. Eine genaue krystallographische Untersuchung des Wurtzits wurde Friedel erst möglich[5]), als er die von Sidot[6]) durch Erhitzen von Zinkoxyd im Schwefeldampf erhaltenen Krystalle einer näheren Prüfung unterziehen konnte. Er fand daran ausser den schon von Deville und Troost beobachteten zwei Prismen $(10\bar{1}0)$ und $(1\bar{1}20)$ und der Basis (0001) noch zwei Pyramiden $(10\bar{1}1)$ und $(20\bar{2}1)$.

In demselben Jahre, 1866, entdeckt Friedel in der Sammlung des Hrn. Adam den Adamin, das dem Libethenit und Olivenit entsprechende Zinkarseniat[7]). Man hat

Libethenit, $PO_4Cu(CuOH)$
Olivenit, $AsO_4Cu(CuOH)$
Adamin, $AsO_4Zn(ZnOH)$.

(Friedel schrieb damals $3ZnO, As_2O_5 + ZnO, H_2O$.) Die krystallographische Aehnlichkeit dieser Mineralien wurde durch Messungen von Des Cloizeaux, die Friedel ergänzte, nachgewiesen.

Nicht vollsändig aufgeklärt ist die Stellung des von Friedel entdeckten Delafossits[8]), den er in der Sammlung der Ecole des Mines unter einer Suite von Graphiten aus Jekaterinburg im Ural auffand. Es besteht aus den Oxyden von Kupfer, Eisen und Aluminium und wird als ein Kupferoxydsalz des Eisenhydroxyds $(FeO_2)_2Cu_2O$ gedeutet[9]).

---

[1]) Dufrenoy, Traité de Minéralogie, 2. Ausgabe, II, 92.
[2]) Annales des mines [5] 9, 629.
[3]) Compt. rend. 52, 983. [4]) Compt. rend. 52, 920.
[5]) Compt. rend. 62, 1001, 1866. [6]) Compt. rend. 62, 999.
[7]) Compt. rend. 62, 692 und Bull. soc. chim. [2] 7, 97.
[8]) Compt. rend. 77, 211. Bull. soc. chim. [2] 20, 99. Assoc. française, Session de Lyon p. 245.
[9]) Groth, Tabell. Uebers. 1898, 79.

Auch seine letzte Untersuchung hat die Entdeckung eines neuen Minerals zum Gegenstand[1]). Unter dem Namen Uranocker war ihm von Amerika ein Mineral gesandt worden, dessen Analyse ihn zur Formel $2\,Ur_2O_3$, Vd_2O_5, K_2O, $3\,H_2O$ führt und das er Carnotit nennt, zu Ehren des Inspektors der Ecole des Mines, Carnot.

Eine Reihe mineralogischer Mittheilungen Friedel's beschäftigt sich mit Mineralanalysen, so z. B. des Tellurgoldsilbers[2]), des Adamins von Laurion[3]), des Nesquehonits[4]), andere wieder mit krystallographischen Bestimmungen[5]) an namentlich künstlich hergestellten Mineralien und anderen chemischen Verbindungen.

Besondere Erwähnung verdient, dass Friedel an künstlich von ihm hergestellten Quarzkrystallen ein neues Zwillingsgesetz[6]) aufgefunden hat, wonach rechtwinklige Durchkreuzungen nach (4489) als Zwillingsebene auftreten.

Sehr eingehend beschäftigte sich Friedel mit den pyroëlektrischen Eigenschaften der Mineralien, und schon seine zweite Doctorthese ist derartigen Untersuchungen gewidmet. Später hat er dieselben ausgedehnt auf Quarz, Topas, Zinkblende, Boracit, Skolecit und Natriumchlorat[7]).

Der Schwerpunkt aber von Friedel's Bedeutung für die neuere Mineralogie liegt in seinen grossen Erfolgen bei der Synthese von Mineralien. Von der sehr stattlichen Anzahl, die er gewonnen, seien hier die folgenden erwähnt[8]): Atacamit, Rutil, Kupfer- und Zink-Arseniat, Hopeït, Mellit, Quarz, Tridymit, die verschiedensten Feldspathe, Leadhillit, Calciumcarbonat, Wollastonit, Topas, Leucit, Percylith u. s. w.

Auf alle diese Synthesen näher einzugehen, scheint mir nicht geboten, doch glaube ich drei derartige Versuche näher beschreiben zu sollen, weil sie eine besondere Bedeutung erlangt haben. Des Cloizeaux und Damour hatten ein neues Kupfererz aus Argentinien unter dem Namen Chalcomenit beschrieben[9]), dem sie nach der Analyse die Formel $CuSeO_3$, $2\,H_2O$ beilegten. Dieselbe erschien aber ungewöhnlich, sodass eine Bestätigung erwünscht war. Diese liefert

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 328, 1899. [2]) Ebenda [2] 20, 481.
[3]) Bull. soc. min. 1, 31. [4]) Ebenda 14, 60.
[5]) Bull. soc. chim. [2] 7, 97; 11, 38; 25, 49. Bull. soc. min. 2, 203; 4, 228 etc.
[6]) Bull. soc. min. 11, 29.
[7]) Ebenda 2, 81; 5, 282; 6, 191; 8, 75. Compt. rend. 97, 61; 98, 1262, 1389; 100, 213.
[8]) Bull. soc. chim. [2] 20, 99; 25, 482; 44, 50. Bull. soc. min. 2, 113, 153; 4, 26, 175, 225; 5, 32, 121; 9, 193 etc.
[9]) Bull. soc. min. 4, 51, 164.

Friedel durch die Synthese[1]). Er erhitzt amorphes, selenigsaures Kupfer mit Wasser auf 25° in zugeschmolzenen Röhren und erhält eine krystallinische Verbindung, die in der Form und Zusammensetzung mit dem Chalcomenit übereinstimmt.

Von Wichtigkeit ist ferner seine Synthese des Feldspaths auf wässrigem Wege[2]), und die Synthese des Hopeïts, eines Minerals, das schon Brewster 1823 entdeckt hatte, das aber so selten ist, dass man seine Zusammensetzung nicht kannte. Erst Damour wies nach, dass es Phosphor und Zink enthält[3]). Friedel gelang die Synthese des Minerals, und zwar erhielt er es in denselben grossen und schönen Krystallen, beim Erhitzen einer Phosphorsäurelösung mit Zinkoxyd auf 150—180°[4]) und stellte so erst die Zusammensetzung fest.

Neben dieser grossen und überaus fruchtbaren Thätigkeit als Experimentator hat Friedel auch sehr schöne litterarische Leistungen aufzuweisen, die meist nicht genügend geschätzt werden, weil er keine grösseren Werke geschrieben hat. Und doch erinnere ich mich, dass er Morgens fast immer Correcturbogen in das Laboratorium brachte, welche er in der Nacht oder den Abend vorher erledigt hatte.

In jener Zeit beschäftigte er sich sehr eingehend mit der Redaction des Bulletin de la société chimique, die er später abgab, aber doch bis zuletzt überwachte. Dann ist seine grosse Thätigkeit an dem von Wurtz herausgegebenen Dictionnaire de Chimie zu erwähnen. Wie viele und musterhaft gearbeitete Artikel verdankt dieser seiner Feder! Und wie konnte er für seinen Freund und Lehrer eintreten, wenn es galt, Schwierigkeiten zu überwinden! In späteren Jahren hat er auch an der Redaction theilgenommen und nach dem Tode von Wurtz 1884 diese vollständig übernommen, sodass das »Zweite Supplement«, soweit es erschienen ist, unter seiner Leitung bearbeitet wurde. Im Jahre 1896 hat er eine Revue unter dem Namen »Les Actualités chimiques« gegründet, welche unter seiner Leitung redigirt wurde, und welche eine wichtige und interessante Sammlung von Vorträgen, die meist in seinem Laboratorium gehalten worden waren, enthält. Im Jahre 1899 gründete er die »Revue Générale de Chimie pure et appliquée«, welche offenbar im Zusammenhang steht mit der Einführung des praktischen Unterrichts in der angewandten Chemie. Leider musste schon die fünfte Nummer dieser Zeitschrift die Nachricht vom Tode ihres Gründers bringen!

Zu seinen grösseren literarischen Leistungen müssen auch eine Anzahl von Vorträgen gezählt werden, die er in der Association

[1]) Friedel und Sarrasin, Bull. soc. min. 4, 225.
[2]) Compt. rend. 92, 1374; 97, 290. [3]) Bull. soc. chim. 2, 131.
[4]) ibid. 2, 153.

française oder bei ähnlichen Gelegenheiten gehalten hat und die zum Theil in der »Revue scientifique« erschienen sind. Wir finden da Vorträge »Ueber eine allgemeine Methode der Synthese in der aromatischen Reihe«, »Ueber die Geschichte der Mineralogie«, »Ueber die künstliche Herstellung von Mineralien« etc., die sich alle durch eine besondere Klarheit und Sachlichkeit auszeichnen und in einem sehr einfachen Styl gehalten sind. Dass er aber auch redegewandt war, dass er die Schönheiten seiner Muttersprache zu gebrauchen und zu verwerthen wusste, dass er gedankenreich war und eine tiefe Gemüthswelt in seinem Innern barg, der er bei Gelegenheit beredte Worte zu leihen wusste — das zeigen seine meisterhaften Biographien, unter denen die von Wurtz den ersten Platz einnimmt. Aber auch seinen Freunden Schützenberger und Salet, seinem Assistenten und Schwager Combes und seinem Mitarbeiter Silva widmete er Worte voll innigen Empfindens und voll treuer Hingabe, die immer wieder zeigen, wie sehr er fremdes Verdienst zu schätzen wusste und wie er innerlich bescheiden war! Diesem Grundzug seines Wesens entsprechend, ist auch diese Schilderung seines Lebensganges möglichst einfach und frei von rhetorischen Floskeln gehalten. Dem Leserkreis dieser »Berichte« wird sie hoffentlich doch ein lebendiges Bild geben von der Bedeutung des Forschers und dem grossen und edlen Charakter des Menschen.

A. Ladenburg.

HUGO WEIDEL.

Am 7. Juni dieses Jahres verschied, mitten in seiner Thätigkeit im Laboratorium vom Tode überrascht, der Professor der Chemie an der Universität Wien, Hugo Weidel. Aus der Reihe der österreichischen Chemiker verschwand mit Weidel ein Mann von seltener Begabung, grossem Ideenreichthum, rascher Auffassung und enormer Arbeitskraft. Sein ganzes Leben war ausgefüllt von der Liebe zu seiner Wissenschaft und seine Begeisterung für dieselbe liess ihn oft seine eigenen materiellen Interessen vernachlässigen. Diesen seinen Enthusiasmus und seine Hingebung für wissenschaftliche Probleme konnte er aber auch seinen Schülern in einer Weise mittheilen, wie es vor ihm in Oesterreich nur sein Lehrer Heinrich Hlasiwetz, verstanden hat. Die grosse, für die chemische Forschung seines Heimathlandes nahezu epochale Bedeutung, welche Hlasiwetz als Forscher und Lehrer sich erwarb, braucht hier nicht erst hervorgehoben zu werden. Nennt man die besten Schüler Heinrich Hlasiwetz, so wird der Name Hugo Weidel's nicht fehlen dürfen. Für nahezu zwei Generationen war die Schule Hlasiwetz für die Chemie in Oesterreich von Bedeutung geblieben. In der ersten hat L. v. Barth innerhalb dieses Kreises die führende Rolle innegehabt, für die zweite, jüngere Generation wird diesen Ehrenplatz Niemand Weidel versagen wollen. In der That kann er als Typus dessen gelten, was wir unter einem tüchtigen und genialen Hlasiwetzianer zu verstehen pflegen.

Von seinem Lehrberufe war Weidel vielleicht noch mehr begeistert, als von der Forschung selbst, und die grosse Zahl seiner dankbaren Schüler und Mitarbeiter zeugt davon zur Genüge. So sehr er aber den praktischen Unterricht im Laboratorium geschätzt hat, so wenig hat ihn das Lehren durch die Vorlesung befriedigt, und so war er ein begeisterter Verfechter einer mehr seminaristischen Unterrichtsmethode für die Chemie geworden.

Hugo Weidel wurde am 13. November 1849 zu Wien geboren und blieb zeitlebens ein echtes Kind seiner Vaterstadt. Ein geistsprühender Causeur, konnte er durch seine Liebenswürdigkeit Alle fesseln und bezaubern, aber unter Umständen wieder durch seine geradezu rücksichtslose Offenheit verletzen. Als Chemiker wie als Mensch

liess er sich von einem stark ausgeprägten Subjectivismus leiten und mancher seiner Schüler und Mitarbeiter hat dies unangenehm empfinden müssen. Andererseits war er, wenn einmal gewonnen, ein treuer Freund und Helfer in allen Nöthen und besass ein weiches, jedes Unglück lebhaft mitempfindendes Herz.

Diese stark ausgebildete Voreingenommenheit hat ihm auch im Verfolgen wissenschaftlicher Probleme eine Zähigkeit und eine Ausdauer verliehen, wie man sie selten findet. Andererseits soll nicht geleugnet werden, dass sie ihn auch häufig dazu verleitet hat, Zeit und Mühe an Fragen zu verschwenden, die theils schon von anderen Forschern beantwortet waren, theils auf dem von ihm eingeschlagenen Wege nicht gelöst werden konnten.

Nach Absolvirung der Mittelschule in Wien hat Weidel am Polytechnicum unter Hlasiwetz studirt und ist dann zur Erweiterung seiner Kenntnisse nach Deutschland gegangen, wo er an der Universität Heidelberg im Jahre 1870 zum Doctor der Philosophie promovirt wurde. Von seiner in Deutschland verbrachten Studienzeit rührten eine ganze Reihe warmer und inniger Freundschaftsverhältnisse her, die im Leben Weidel's eine grosse Rolle gespielt haben, so unter Anderen mit dem berühmten Physiker Baron Lorand Eötvös, Präsidenten der Akademie der Wissenschaften in Budapest, und dem bekannten Mineralogen Arzruni, der ihm leider im Tode vorangehen sollte.

Nach Wien zurückgekehrt, sehen wir Weidel wieder am Polytechnicum unter Hlasiwetz chemischen Studien obliegen. Im Jahre 1871 wurde er zum Assistenten an demselben Institut ernannt.

Seine ersten Arbeiten waren selbstverständlich von Hlasiwetz beeinflusst und bewegten sich auch innerhalb des Arbeitsgebietes seines Lehrers und Meisters. Es seien hier nur die Publicationen über das Sandelholz, über eine neue Basis aus dem Fleischextract und über Peucedanin und Oroselon erwähnt.

Sehr bald sehen wir aber Weidel mit der Arbeit über das Nicotin und namentlich mit der gross angelegten Studie über das Cinchonin ein Feld betreten, welches von nun ab sein eigentliches Forschungsgebiet werden sollte. Diesen Publicationen folgten noch einige andere, welche wesentlich die Oxydation verschiedener Alkaloïde behandelten. Wenn nun auch einzelne der Oxydationsproducte vorerst nicht richtig gedeutet wurden, so lieferten diese Studien doch ein so reiches experimentelles Material, dass die dabei erhaltenen Resultate zum Ausgangspunkte für zahlreiche Untersuchungen anderer Forscher und auch Weidel's selbst wurden. Diese Arbeiten sind daher als für die Chemie der Chinaalkaloïde grundlegend zu bezeichnen.

Ein kleiner Stillstand ergab sich in der Entwickelung Weidel's durch die Berufung als Adjunct an das I. chem. Universitätslaboratorium in Wien, welche im October 1874 erfolgte. Dieses Institut war damals eben unter der Leitung Prof. Schneider's eröffnet worden, und die Neueinrichtung und administrative Leitung des Laboratoriums hat Weidel's kostbare Zeit zu sehr in Anspruch genommen. 1876 schied Professor Schneider vom Lehramte und zu seinem Nachfolger wurde Prof. v. Barth aus Innsbruck berufen. Beiläufig in dieselbe Zeit fällt auch der Tod des Altmeisters Hlasiwetz, welcher alt an Erfahrungen, reich an Verdiensten und äusseren Ehren der österreichischen Chemie viel zu früh und zu jung entrissen wurde.

Unter Barth sollte Weidel am I. chem. Universitätslaboratorium seine Blütheperiode erleben, und es kann nicht oft genug betont werden, dass dies hauptsächlich dem einsichtsvollen und wahrhaft wohlwollenden Sinn L. v. Barth's zu verdanken ist. Weidel war nicht nur in Bezug auf die materiellen Mittel des Laboratoriums nahezu unbeschränkt, sondern konnte auch mit einer für österreichische Verhältnisse bedeutenden Zahl jüngerer Chemiker als Mitarbeiter seine wissenschaftlichen Probleme unbehindert verfolgen.

So und nur so konnte er es unternehmen, im Anschluss an seine Alkaloïd-Studien eine genaue Untersuchung des Dippel'schen Oels zu wiederholen. Die Schwierigkeiten dieses Unternehmens waren keineswegs gering, da die meisten Operationen im Laboratorium ausgeführt werden mussten und es sich um Aufarbeitung bedeutender Quantitäten des Rohmaterials gehandelt hat. Die basischen Bestandtheile hat Weidel zusammen mit Herzig und Anderen bearbeitet, für den nicht basischen Theil hat er Ciamician, der damals noch in Wien studirte, als Mitarbeiter gewonnen. Mit dem Abgange Ciamician's nach Rom hat Weidel das Studium der Pyrrole ihm überlassen; und es ist wohl jedem Chemiker bekannt, in welch' ausgezeichneter und erschöpfender Weise dieser Forscher seiner Aufgabe gerecht wurde. Immerhin bleibt es das Verdienst Weidel's, der Gruppe des Pyrrols einen so gediegenen und genialen Bearbeiter gewonnen zu haben.

Diese Studien haben ausserordentlich wichtige und bemerkenswerthe Resultate geliefert. So konnte Weidel die verschiedenen stellungsisomeren Pikoline und Lutidine theils direct aus dem Gemisch isoliren, theils ihre Anwesenheit durch genaue Untersuchung der Oxydationsproducte sehr wahrscheinlich machen. Aber auch die Beobachtungen über den nicht basischen Theil ergaben reichliches, sehr werthvolles, experimentelles Material.

Gleich zum Beginn dieser gross angelegten Arbeiten trat für Weidel die Nothwendigkeit einer Unterbrechung derselben ein, indem er als Reservelieutnant den Occupationsfeldzug in Bosnien mitmachen

musste. Kaum heimgekehrt, hat er sich, obwohl mit Malaria behaftet, sofort wieder in seine Studien vertieft und zwar mit einem Eifer und einer Ausdauer, welche geradezu als bewundernswerth bezeichnet werden können. Ueberhaupt hat Weidel in diesem Zeitraume in Bezug auf Arbeitskraft und Arbeitslust nahezu übermenschliche Leistungen aufzuweisen. Der Abschluss dieser Serie von Publicationen hat ihm äussere Ehren eingetragen, da er von Seite der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien im Jahre 1880 durch Verleihung des Lieben-Preises ausgezeichnet wurde.

Auch andere als rein chemische Früchte sind diesem Arbeitsfelde entwachsen. Weidel hat es in der Methodik seiner Experimente zu einer grossen Geschicklichkeit in Bezug auf das Erlangen grosser messbarer Krystalle gebracht. Die dabei erhaltenen krystallographischen Daten gaben Veranlassung zu einer grossen Publication des Hrn. Director Dr. A. Brezina: »Krystallographische Untersuchungen an homologen und isomeren Reihen«, welche mit dem Baumgartner-Preis der Kais. Akademie der Wissenschaften gekrönt wurde.

Auch anderweitig hat sich aber Weidel in der Pyridin- und Chinolin-Reihe mit grossem Erfolg bethätigt. Von der damals vorherrschenden Ansicht über die Constitution der Alkaloïde überhaupt und des Nicotins im Besonderen angeregt, war er bestrebt, Dipyridyl- beziehungsweise Dichinolyl-Derivate darzustellen und deren Hydroderivate genauer zu studiren. In der That war es ihm gelungen durch Einwirkung von Natrium und Luft auf Pyridin Dipyridyl zu erhalten, dessen Hexahydroverbindung (Isonicotin) merkwürdigerweise wirklich nicht nur chemisch, sondern auch in ihrem physiologischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem Nicotin zeigte. Bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhielt er *αα*-Dichinolyl und durch eine kleine Modification dieses Verfahrens konnte er auch Phenylchinoline darstellen. Viel später hat er durch Fernau nachweisen können, dass Natrium auf Isochinolin in einem ganz anderen Sinne reagirt, insofern als hier nur Sauerstoffaufnahme ohne Condensation stattfindet, sodass ein Oxyisochinolin (Isocarbostyril) entsteht.

Eine weitere Reihe von Publicationen bezieht sich auf eine von Weidel schon bei der Cinchomeronsäure gemachte Beobachtung, wonach dieselbe mit Natriumamalgam unter Entwickelung von Ammoniak stickstofffreie Körper liefert. Die experimentelle Bearbeitung dieses Themas bot enorme Schwierigkeiten, weil die dabei entstehenden Verbindungen sich meist durch sehr geringe Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Trotzdem hat Weidel diese Aufgabe glänzend und ingeniös gelöst und er konnte zeigen, dass diese Reaction für die Pyridinderivate als nahezu allgemein gültig bezeichnet werden kann. Das Studium der bei dieser Einwirkung entstehenden Ver-

bindungen hat sehr wichtige und werthvolle Beobachtungen für die Chemie der fetten Lactonsäuren gefördert.

Seit 1870 Assistent, seit 1874 Adjunct und im Jahre 1879 als Privatdocent an der Wiener Universität habilitirt, wurde Weidel nach mehr als siebzehnjähriger, intensivster wissenschaftlicher Thätigkeit, wobei es für ihn keine Pause und Erholung gab, im Jahre 1886 als Professor der Chemie und Agriculturchemie an die Hochschule für Bodencultur in Wien berufen. Diese Stellung war für die Entfaltung einer grossen wissenschaftlichen Thätigkeit nicht sehr günstig, weil der practische Unterricht in der analytischen Chemie bei der grossen Zahl der Studirenden und bei dem Mangel an Hülfskräften den jungen Professor ganz in Anspruch nahm. Doch war Weidel ein so begeisterter Lehrer, dass er diesen Ausfall kaum empfand, obwohl er in der That in dieser Zeit sich nur noch in den späten Abendstunden wissenschaftlich bethätigen konnte.

Einige Jahre später (1891) kehrte Weidel wieder an die Stätte seiner ursprünglichen Wirksamkeit zurück und zwar diesmal als Vorstand des I. chem. Universitäts-Laboratoriums und Nachfolger L. v. Barth's. Nach Jahren relativen Stillstandes konnte er hier eine zweite Blütheperiode erleben, obwohl von nun ab sein Name viel weniger in den Vordergrund tritt als früher. Dies hat seine bestimmte Ursache in einer rein österreichischen Einrichtung. Es hat sich nämlich mit der Zeit bei uns die Gepflogenheit herausgebildet, die Selbstständigkeit der wissenschaftlichen Dissertationen rein äusserlich dadurch zu documentiren, dass die Arbeiten nur unter dem Namen des betreffenden Herren Doctoranden publicirt werden. Dieser richtige, wenn auch nur rein formale Standpunkt birgt bei der Art, wie derlei Arbeiten entstehen, ganz allgemein eine grosse Inconsequenz und ein starkes Missverhältniss zwischen fictiver und wirklicher Selbstständigkeit in sich. Nie war aber dieses Missverhältniss so stark entwickelt wie gerade bei den unter der Aegide Weidel's publicirten Dissertationen. Diese Arbeiten sind nicht nur absolut streng nach seinen Weisungen ausgeführt worden, sondern er hat auch sehr oft selbst mit Hand angelegt und sogar die Fälle sind nicht selten, dass er die Analysen der erhaltenen Verbindungen zum Theil persönlich vorgenommen hat. Es sind daher alle in der letzten Zeit im I. chem. Universitäts-Laboratorium ausgeführten Dissertationen als Arbeiten zu bezeichnen, welche der Initiative Weidel's entsprungen und ganz in seinem Sinne und mit der ihm eigenen Methodik ausgeführt sind, sodass sie in Folge dessen mit unter seinem Namen hätten publicirt werden müssen.

Weidel hat sich aber auch mit gleichem Eifer dem Unterricht im Anfänger-Laboratorium gewidmet, sodass ihm zu eigenen Ver-

suchen nur die Ferien geblieben sind und selbst diese hat er häufig zu Vorversuchen für die Dissertationen seiner Schüler verwendet.

Eine Reihe der nun folgenden Arbeiten bezweckte die Darstellung der Amine der Chinolin- und Pyridin-Reihe durch Anwendung der von A. W. Hofmann aufgefundenen Reaction zwischen Hypobromit und Säureamiden. Zu diesem Behufe waren als Grundlage Studien über die Veresterung der Pyridincarbonsäuren nothwendig geworden. Mit diesem Gegenstand hat sich eine grosse Zahl seiner Schüler beschäftigt und sind in der That sehr viele wichtige und interessante Beobachtungen gewonnen worden. Im Verlaufe dieser Studien ist unter Anderem Hrn. F. Wenzel die Synthese des Kynurins gelungen, wodurch mit einem Schlage die Natur dieses Körpers als γ-Derivat vollkommen bestimmt war.

Die chemische Welt kennt zur Genüge die Bedeutung der Kali- und Natron-Schmelze für das Studium der aromatischen Verbindungen und weiss insbesondere, welche Erfolge diese Methode in der Hand Hlasiwetz' und seiner Schüler aufzuweisen hatte. Barth hat zuletzt noch eine schöne und glatte, künstliche Darstellung des Phloroglucins und die Synthese des Oxyhydrochinons mit Hülfe der Natronschmelze kennen gelehrt. Diese Darstellung höherer Hydroxylderivate aus den niederen Phenolen mittels der Natronschmelze hat Weidel in die Pyridin- und Chinolin-Reihe verpflanzt und konnte zeigen, dass in der That bei dieser Reaction Hydroxylgruppen direct eintreten. Ausserdem wurde bei dieser Gelegenheit von Hrn. Kudernatsch das erste Chinon der Pyridinreihe erhalten. Die Kali- und Natron-Schmelze hat Weidel mit der für die Schule Hlasiwetz charakteristischen Virtuosität gehandhabt, und ich kenne in der jetzt lebenden Generation österreichischer Chemiker nur wenige, die ihm in diesem Punkte gleichkommen.

In der letzten Zeit hat sich Weidel dem Studium der höheren Hydroxylderivate des Benzols zugewendet. Der Ausgangspunkt für die nun folgenden Arbeiten war eine Beobachtung von J. Pollak, wonach symmetrische Diaminooxy- bezw. Aminodioxy-Benzole beim Kochen mit Wasser in Phloroglucin übergehen. Diese Reaction wurde systematisch verfolgt und führte zu einer glatten, nahezu quantitativ verlaufenden Synthese des Phloroglucins aus symm. Triamidobenzol, welche von Flesch bewerkstelligt wurde. Diese künstliche Darstellung des Phloroglucins hat noch eine grosse Erweiterung erfahren können insofern, als es Weidel gemeinsam mit F. Wenzel gelang, aus dem Triamido-Toluol, -Xylol und -Mesitylen Mono-, Di- und Tri-Methylphloroglucin darzustellen. Bei der Wichtigkeit des Phloroglucins und bei der Mannigfaltigkeit seiner Eigenschaften und Wirkungsweisen war damit für spätere Forschungen ein weites Gebiet eröffnet worden, welches Weidel eben auszubauen und zu umgrenzen

im Begriffe war, als er uns durch den Tod so plötzlich entrissen wurde.

Eine weitere Reihe von Untersuchungen, welche ebenfalls die Darstellung höherer Oxybenzole bezweckten, betraf die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aether des Phloroglucins, Resorcins und Brenzcatechins. Hieran schlossen sich in der allerletzten Zeit noch Studien über die Nitrosoderivate der homologen Phloroglucine und ihrer Aether; die einschlägigen Arbeiten sind zum Theil sogar erst nach dem Tode Weidel's vollendet worden.

Mit dieser Schilderung in grossen Zügen ist die wissenschaftliche Thätigkeit Weidel's noch lange nicht erschöpft, und es wären noch vereinzelte Arbeiten in den verschiedensten Gebieten der anorganischen und organischen Chemie zu erwähnen, welche theils Weidel selbst, theils seine Schüler ausgeführt haben. Als Beispiele könnte man erwähnen: H. Weidel und M. v. Schmidt: Eine Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungsmethode; F. Haiser: Ueber Inosinsäure; A. Reich: Synthetische Versuche in der Topasreihe.

Weidel war, abgesehen von seiner grossen Geschicklichkeit im Experiment, ausserdem ein sehr geübter und guter Analytiker. Eine grosse Zahl Analysen von Trink- und Mineral-Wässern sind von ihm publicirt worden, wie z. B. Analyse des neuen Trinkwassers der Stadt Wien von J. Habermann und H. Weidel; Analyse des Säuerlings von O'Tura in Ungarn von H. Weidel und G. Goldschmiedt; Analyse der Mineralquellen von Levico bei Trient (Südtyrol) von L. Barth und H. Weidel. Eine weit grössere Zahl derartiger Arbeiten sind im Auftrage der Behörden und Stadtverwaltungen ausgeführt worden und nie zur Publication gelangt.

Die Arbeitskraft und Elasticität Weidel's lässt sich überhaupt aus seiner wissenschaftlichen Thätigkeit allein nicht gut ermessen: Man muss vielmehr bedenken, dass er in jüngeren Jahren aus materiellen Gründen einen grossen Theil seiner kostbaren Zeit Honoraranalysen widmen musste. Jahre hindurch war er technischer Consulent einzelner grösserer Fabricanten und Unternehmungen, wie z. B. der Imperial-Continental-Gas-Association in Wien. Schreiber dieses hat oft bewundernd gesehen, wie Weidel, nachdem er den ganzen Tag hindurch analysirt hatte, am Abend ohne jede Spur von Ermüdung sich mit Eifer seiner eigentlichen wissenschaftlichen Thätigkeit widmen konnte.

Als charakteristisch für die Art, wie Weidel in seiner Thätigkeit im Laboratorium voll und ganz aufging, möge es hier verzeichnet werden, dass er es entschieden ablehnen zu müssen glaubte, als seine Collegen ihn im Jahre 1897 zum Decan der philosophischen Facultät wählen wollten.

An äusseren Ehrungen und an Anerkennung hat es ihm nicht gefehlt. 1890 wurde er zum correspondirenden, 1893 zum wirklichen Mitglied der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien ernannt. 1898 verlieh ihm Se. Majestät der Kaiser den Orden der Eisernen Krone.

Anscheinend vollkommen gesund, hat Weidel am 7. Juni d. J. wie gewöhnlich um 7—8 Uhr früh noch seine Vorlesung abgehalten und begab sich vom Hörsaal in sein Privat-Laboratorium. Gegen 8½ Uhr besuchte er die Abtheilung für Vorgeschrittene, allwo er gegen 8¾ Uhr von einem heftigen Unwohlsein befallen wurde. Obwohl ärztliche Hülfe sofort zur Stelle war, erlag er sehr bald darauf in Gegenwart der Aerzte und Schreiber dieses einem Herzschlage.

Ueberblickt man das Leben Weidel's, so muss man bekennen, dass es erfüllt war von ehrlicher Arbeit und redlichem Streben nach den höchsten Gütern der menschlichen Erkenntniss. Frei von jeder Streberei war ihm das wissenschaftliche Arbeiten nur Selbstbefriedigung und das Lehren zum Bedürfniss geworden. Obwohl jung an Jahren, hat er doch seinen Namen in die Annalen seiner Wissenschaft so tief eingetragen, dass das Andenken an seine Leistungen seinen Tod um viele, viele Jahre überdauern wird.

Wien, December 1899.

J. Hertig.

Zusammenstellung der von Weidel ausgeführten Untersuchungen.

1869. Untersuchungen des Sandelholzes.
1871. Ueber eine neue Basis aus dem Fleischextract.
1872 Zur Kenntniss des Nicotins.
1873. Analyse des neuen Trinkwassers der Stadt Wien (gemeinsam mit J. Habermann).
1874. Ueber das Cinchonin.
Ueber das Peucedanin und das Oroselon (gemeinsam mit H. Hlasiwetz).
1875. Ueber das Cinchonin.
1876. Ueber den Ixolyt,
Ueber das Cubebin.
Notiz über das Quassiin (gemeinsam mit G. Goldschmiedt).
Untersuchung des Säuerlings von O'Tura in Ungarn (gemeinsam mit G. Goldschmiedt).
1877. Ueber die Einwirkung von Brom auf das Triamidophenol bei Gegenwart von Wasser (gemeinsam mit M. Gruber).
Ueber die Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungsmethode (gemeinsam mit M. v. Schmidt).
Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf das Resorcin (gemeinsam mit L. Barth).

1878. Ueber das Berberin.

1879. Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. I. Picolin.
Ueber die Bildung der Cinchomeronsäure aus Chinin (gemeinsam mit M. v. Schmidt).
Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. II. Die nichtbasischen Bestandtheile (gemeinsam mit G. L. Ciamician).
Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. III. Lutidin (gemeinsam mit J. Herzig).

1880. Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. IV. Verhalten des Knochenleims bei der trocknen Destillation (gemeinsam mit G. L. Ciamician).
Ueber Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins (gemeinsam mit A. Cobenzl).

1881. Ueber eine Tetrahydrocinchoninsäure.
Zur Kenntniss der Dichinoline.
Ueber eine der α-Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben.

1882. Beitrag zur Kenntniss der Tetrahydrocinchoninsäure.
Analyse der Mineralquellen von Levico bei Trient (gemeinsam mit L. Barth).
Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchon-Säure (gemeinsam mit R. Brix).
Ueber das Cinchonin (gemeinsam mit K. Hazura).
Studien über das Pyridin (gemeinsam mit M. Russo).

1883. Ueber die Oxydation des Morphins (gemeinsam mit L. Barth).

1884. Zur Kenntniss einiger Hydroproducte der Cinchoninsäure (gemeinsam mit K. Hazura).
Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. V. Collidin (gemeinsam mit B. Pick).

1885. Studien über Pyridinabkömmlinge (gemeinsam mit F. Blau).
Zur Kenntniss der Isocinchomeronsäure (gemeinsam mit J. Herzig).

1886. Zur Constitution des α-Dichinolins (gemeinsam mit H. Strache).
Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen (gemeinsam mit G. Gläser).

1887. Studien über Reactionen des Chinolins.
Oxydationsproducte des Py-α-Py-α-Dichinolyls (gemeinsam mit J. Wilhelm).

1888. Studien über Reactionen des Chinolins (gemeinsam mit M. Bamberger.)
Ueber die Entstehung einiger Phenylchinolinderivate (gemeinsam mit G. v. Georgievics).

1890. Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren.

1892. Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren (gemeinsam mit J. Hoff).
Zur Kenntniss der Mesityl- und Mesiton-Säure (gemeinsam mit E. Hoppe).

1895. Zur Kenntniss einiger Nitroverbindungen der Pyridinreihe (gemeinsam mit E. Murmann).
Ueber die Bildung von Thiazolderivaten aus Harnsäure (gemeinsam mit L. Niemilowicz).
1896. Ueber das γ-Acetacetylchinolyl.
Ueber den Abbau einiger Säureamide (gemeinsam mit E. Roithner).
1897. Zur Kenntniss der Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers (gemeinsam mit J. Pollak).
1898. Ueber das Methylphloroglucin.
Ueber das 2.4-Dimethylphloroglucin (gemeinsam mit F. Wenzel).
Ueber das 1.3.5-Triamido-2.4.6-Trimethylbenzol und das Trimethylphloroglucin (gemeinsam mit F. Wenzel).
1899. Zur Kenntniss der Nitrosoderivate der Phloroglucinäther (gemeinsam mit J. Pollak).
Ueber die Nitrosirung des Methylphloroglucins (gemeinsam mit J. Pollak).
Ueber die Condensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd (gemeinsam mit F. Wenzel).

Zusammenstellung der unter Weidel's Leitung ausgeführten Dissertationen.

1892. E. Murmann. Ueber einige Derivate des α-Phenylchinolins.
R. Mayer. Zur Kenntniss der aus Berberin entstehenden Pyridincarbonsäuren.
A. Perlmutter. Ueber die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff.
1893. A. Fornau. Ueber Isocarbostyril.
J. Pollak. Ueber Amidoderivate des Phloroglucins.
1894. J. Zellner. Ueber einige Derivate der δ-Oxycapronsäure.
Th. v. Smoluchowski. Ueber die Zersetzung der α'-Oxynicotinsäure durch nascirenden Wasserstoff.
H. Meyer. Ueber einige Derivate der Picolinsäure und die Ueberführung derselben in α-Amidopyridin.
F. Wenzel. Synthese des Kynurins.
F. Pollak. Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure.
1895. F. Pollak. Ueber den Nicotinsäureäthylester und die Ueberführung desselben in β-Amidopyridin.
F. Haiser. Zur Kenntniss der Inosinsäure.
K. Oettinger. Ueber die Umwandlung des Triamidophenols in 1.2.3.5-Phentetrol.
K. Oettinger. Zur Kenntniss der Acetylproducte des Triamidophenols.
S. Blumenfeld. Ueber Cinchomeronsäurederivate.
J. Diamant. Ueber die directe Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline.
G. Knöpfer. Beiträge zur Kenntniss der Chinasäure.

1896. A. Reich. Synthetische Versuche in der Topasreihe.
J. Heilpern. Ueber das sogenannte Carbothiacetonin.
F. Hirsch. Ueber den Chininsäureester und dessen Ueberführung in *p*-Oxykynurin.
K. Micko. Ueber das *α*-Acetacetylpyridyl.
D. Moldauer. Ueber zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther.

1897. O. Rint. Ueber die Esterificirung der *α*-*β*-*γ*-Pyridintricarbonsäure.
A. Pfob. Ueber Nitrosoproducte der Monoäther des Brenzcatechins.
R. Kudernatsch. Ueber die directe Einführung von Hydroxyl in das *β*-Oxypyridin.
A. Ferenczy. Ueber das *β*-Acetacetylpyridyl.
E. Flesch. Ueber eine neue Synthese des Phloroglucins.

1898. H. Schmook. Ueber ein Condensationsproduct des *o*-Aminobenzaldehyds und eine neue Synthese des Py-*α*-Py-*α*-Dichinolyls.
K. Chiari. Ueber das *γ*-Amino-*α*-*β*-Propylenglykol.
R. Fanto. Ueber *o*-Phenylbenzaldehyd.
A. M. Hamburg. Ueber einige neue Derivate der Gallussäure.
K. Kietaibl. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorciumonoäthyläther.
M. Popper. Zur Kenntniss des Oroselons und Peucedanins.
O. Rosauer. Ueber die Trennung der Dimethyläther des Pyrogallols und des Methylpyrogallols.

1899. W. Vogl. Zur Kenntniss des Nitrovanillins.
M. Schneider. Ueber die Einwirkung von Chlor auf die Homologen des Phloroglucins.
R. Reisch. Ueber den Bindungswechsel bei den Homologen des Phloroglucins.
J. Cecelsky. Ueber ein Condensationsproduct des Trimethylphloroglucins.
E. Kohner. Ueber die synthetische Darstellung des Iretols und einiger verwandter Phentetrolderivate.
H. Brunmayr. Ueber die Darstellung des Dimethyl-1.2.3.5-Phentetrols.
G. Weisweiller. Ueber das Aethylphloroglucin und einige andere Derivate des Aethylbenzols.
C. Konya. Ueber Derivate des 2-Methyl-1.3.4.5-Phentetrols.

WILHELM VON MILLER.

Am 1. März 1899 wurde Wilhelm von Miller, ordentlicher Professor der Chemie und Vorstand des chemischen Laboratoriums der technischen Hochschule zu München, in der Vollkraft der Jahre und des Schaffens aus seinem an rastloser Thätigkeit wie auch an Erfolgen reichen Leben nach schwerer Krankheit abberufen. Mit ihm ist ein hervorragender Forscher, ein ausgezeichneter Lehrer und ein mit den trefflichsten Eigenschaften des Geistes und Charakters ausgestatteter Mann vorzeitig der Wissenschaft, seiner Familie, seinen Schülern und Freunden entrissen worden.

Wilhelm von Miller wurde geboren am 9. December 1848 in München als vierter Sohn des berühmten Erzgiessers Ferdinand von Miller und seiner Gattin Anna geb. von Pösl. Seine erste Ausbildung erhielt er in der Elementarschule zu St. Bonifaz in seiner Vaterstadt, besuchte dann von 1859 ab das Studienseminar in Metten, eine zwar strenge, aber gute Erziehungsanstalt, und setzte später seine Studien am Maximiliansgymnasium in München fort, das er 1868 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Ein aussergewöhnlicher Fleiss und Feuereifer, verbunden mit Thatkraft und Zähigkeit in der Verfolgung seiner Ziele, die ihm im späteren Leben stets eigen waren, kamen der Entwickelung seiner vielseitigen geistigen Anlagen sehr zu statten. Seine Gewohnheit, in frühester Morgenstunde an die Arbeit, die ihm Lebensbedürfniss war, heranzugehen, zeigte sich schon bei dem Knaben und Jüngling. Dabei genoss er aber in vollen Zügen die freie Ferienzeit, die er theils auf den Landhäusern seines Vaters in Niederpöking am Starnberger See und am Staffelsee, theils im grosselterlichen Hause in Bruck bei Fürstenfeld verbrachte. Namentlich an den lieblichen Gestaden des Starnberger Sees, in der erfrischenden Gebirgsluft bot sich ihm reichlich Gelegenheit, in allen Leibesübungen sich auszubilden und den Körper zu stählen. Im Turnen, Fechten, Schwimmen und insbesondere auch in der Reitkunst brachte er es zu grosser Gewandtheit. Auch im elterlichen Hause zu München, in welchem er in den glücklichsten Familienverhältnissen unter zahlreichen Geschwistern aufwuchs, boten sich ihm die günstigsten Bedingungen nicht nur für die Entfaltung seiner Geistesgaben, sondern



Wilhelm von Miller

auch seines auf tiefer religiöser Ueberzeugung beruhenden Gemüthslebens. Besonders wurde hier auch seine Vorliebe für die Kunst geweckt, welche eine sehr charakteristische Seite seiner Individualität bildete. Denn sein Vater, von welchem er überhaupt eine Reihe hervorragender Eigenschaften, die Energie, das Organisationstalent geerbt hatte, stand inmitten des von König Ludwig I. geschaffenen reichen Münchener Kunstlebens, war insbesondere mit Schwanthaler, Schwind und anderen Künstlern nahe befreundet, wie denn auch mehrere Brüder von Miller's sich die Kunst als Lebensberuf erwählten.

Im Jahre 1868 bezog v. Miller die Universität München, um, dem Wunsche seiner Eltern folgend, dem Studium der Rechtswissenschaft sich zu widmen, gleichzeitig hörte er neben den juristischen Collegien, wie dies damals auch bei den Studirenden anderer Facultäten vielfach üblich war, die Vorlesungen Liebig's, die ihn in hohem Grade fesselten. Als im Sommer 1870 der Ausbruch des französischen Krieges einen grossen Theil der studirenden Jugend zu den Fahnen rief, zog auch er nach Frankreich, um als Pfleger der Verwundeten seiner patriotischen Pflicht zu genügen. Im Wintersemester 1870/71 nahm er seine juristischen Studien in Berlin wieder auf. Indess mehr und mehr befestigte sich in ihm die Ueberzeugung, dass dieses Studium seiner geistigen Beanlagung und seinen mehr auf die Naturforschung und die Kunst gerichteten Interessen nicht entspreche, und er fasste unter Zustimmung seiner Eltern den Entschluss, der Jurisprudenz zu entsagen und die Chemie, zu welcher schon durch Liebig's Vorlesungen seine Neigung geweckt war, zu seinem Lebensberuf zu wählen. Da die Münchener Universität damals noch kein chemisches Unterrichtslaboratorium besass, so begann er vom Herbst 1871 ab unter Erlenmeyer's bewährter Leitung seine chemischen Studien im Laboratorium der neu organisirten technischen Hochschule. Mit der ihm angeborenen Energie absolvirte er verhältnissmässig rasch die analytischen Arbeiten und begann auf Veranlassung Erlenmeyer's eine organisch-chemische Untersuchung über die Bestandtheile des Storax, auf Grund deren er am 11. Juli 1874 an der Universität München als Doctor der Philosophie promovirte. Auf Vorschlag seines Lehrers Erlenmeyer wurde er im Herbst desselben Jahres zu dessen Assistenten ernannt und habilitirte sich am 10. November 1875 als Privatdocent an der technischen Hochschule für Chemie auf Grund einer Habilitationsschrift, welche den Titel führte: »Die Alkohole und ihre Oxydationsproducte«. Er hielt zunächst Vorlesungen über analytische Chemie. Im nächstfolgenden Jahre, nachdem v. Baeyer als Nachfolger Liebig's seine Thätigkeit in dem neuen Laboratorium der Academie der Wissenschaften eröffnet hatte, entstand in München auch eine chemische Gesellschaft, deren Mitbegründer v. Miller war und der er in späteren Jahren auch

wiederholt als Vorsitzender angehörte. Indess er empfand das Bedürfniss, seine chemische Ausbildung noch auf breiterer Grundlage aufzubauen und einige auswärtige hervorragende Vertreter der Chemie und ihre Schule kennen zu lernen. Er liess mithin im März 1879 sich von seiner Assistentenstellung dispensiren und erwirkte sich von der kgl. Regierung auf einige Jahre Urlaub. Im Sommer des genannten Jahres unternahm er zunächst eine Studienreise an verschiedene deutsche Universitäten zur Besichtigung der dortigen Laboratorien und siedelte im October 1879 nach Berlin über, um in A. W. Hofmann's Laboratorium zu arbeiten.

Er hatte zunächst die Absicht, nur das Wintersemester in Berlin zu verbringen und gedachte dann seine Studien noch in Bonn und Paris fortzusetzen. Indessen der wissenschaftliche Verkehr mit Hofmann, der Zauber, den die Persönlichkeit des Meisters auf Jeden ausübte, dem es vergönnt war, mit ihm in nähere Beziehungen zu treten, fesselte v. Miller in hohem Maasse, sodass er alsbald beschloss, noch länger in Berlin zu verweilen. v. Miller gehörte zu Hofmann's begeistertsten Schülern und Verehrern, auch durfte er sich der Werthschätzung seines grossen Lehrers rühmen, in dessen Haus er ein gern gesehener Gast war und mit dessen Familie er auch fernerhin in freundschaftlichen Beziehungen blieb. Auch der Verkehr mit einer grossen Zahl von Fachgenossen aus den Kreisen der Wissenschaft und der Technik, dessen Mittelpunkt insbesondere die Sitzungen der Deutschen chemischen Gesellschaft bildeten, trug wesentlich dazu bei, ihn an Berlin zu ketten, wo er überdies von seiner Studienzeit her noch Beziehungen hatte und wo sein Vater damals als Mitglied des Reichstages längere Zeit verweilte. Im Berliner Universitätslaboratorium hatte der Verfasser dieser Lebensskizze Gelegenheit, täglich mit v. Miller in persönliche Berührung und vielfachen wissenschaftlichen Meinungsaustausch zu treten, und es entwickelte sich bald ein Band treuester Freundschaft, welches zwei Jahrzehnte hindurch ununterbrochen fortbestanden hat.

v. Miller bewahrte der Reichshauptstadt, deren rege pulsirendes, weltstädtisches Leben ihn in hohem Maasse anzog, ein gutes Andenken; es verging kein Jahr, ohne dass er Berlin wieder besucht hätte, um seine dortigen Freunde zu begrüssen.

Im Spätsommer 1880 kehrte v. Miller nach München zurück, in der Absicht, im Herbst wieder nach Berlin zu kommen, indess wurde er durch die Verhältnisse veranlasst, seine Lehrthätigkeit an der Münchener technischen Hochschule wieder aufzunehmen; er hielt von da ab regelmässig eine Vorlesung über Farbstoffe. Als Erlenmeyer im Frühjahr 1883 aus Gesundheitsrücksichten sich bewogen sah, in den Ruhestand zu treten und von München nach Frankfurt überzusiedeln, wurde er auf den Vorschlag seines Lehrers hin am

7. März 1883 als dessen Nachfolger zum ordentlichen Professor der allgemeinen Chemie ernannt. Der Bedeutung dieses in ihn gesetzten Vertrauens sich vollkommen bewusst, übernahm er diese Stellung, die er 15½ Jahre lang mit unermüdlicher Thatkraft und grossem Erfolge bekleidet hat.

Das Jahr 1884 sollte für v. Miller ein besonders glückbringendes werden. Am 15. März dieses Jahres vermählte er sich mit Fräulein Helene Sedlmayr, Tochter Gabriel Sedlmayr's, des Besitzers der rühmlichst bekannten grossen Brauerei in München. Diese Ehe, aus welcher drei Söhne und eine Tochter, alle noch in zartestem Alter stehend, hervorgegangen sind, war eine ausserordentlich glückliche. v. Miller's Heim wurde eine Stätte des schönsten Familienlebens und einer durch die Herzlichkeit und Liebenswürdigkeit des Hausherrn wie der anmuthigen Hausfrau veredelten, echt deutschen Gastlichkeit. Es fand sich dort eine vielseitige, der Wissenschaft und Kunst, der Industrie und dem Beamtenthum angehörige Gesellschaft zusammen, während für die näheren Freunde des Hauses allwöchentliche zwanglose Abendzusammenkünfte stattfanden, die, gewürzt durch köstlichen Humor Jedem unvergesslich sein werden, der an ihnen theilnehmen durfte.

v. Miller entwickelte in seiner beruflichen Stellung eine umfassende und vielseitige Thätigkeit. Ausser seinen unter Mitwirkung seiner Assistenten und Schüler ausgeführten, umfangreichen, wissenschaftlichen Untersuchungen, deren später eingehender gedacht werden wird, bildete seine Hauptaufgabe der Unterricht im Laboratorium und seine Vorlesungen. Den Grundsätzen seines Lehrers und Vorgängers Erlenmeyer folgend, legte er einen besonderen Werth auf die gründliche Einführung der jungen Studirenden in die analytische Chemie in allen ihren Theilen und er selbst, unterstützt durch eine stattliche Zahl von Assistenten, betheiligte sich eingehend an deren Ausbildung; von frühester Morgenstunde an war er bereits im Laboratorium thätig und nahm lebhaftes Interesse an den einzelnen Schülern, sowohl den Anfängern wie den mit selbstständigen Untersuchungen beschäftigten, denen er auch stets hülfsbereit den Weg in's spätere Leben zu ebnen bestrebt war. Die Folge dieser hingebenden Thätigkeit war, dass alle seine Schüler mit der grössten Verehrung und Liebe ihm zugethan waren und dass die Zahl der Schüler sich von Jahr zu Jahr vermehrte, sodass das Laboratorium der technischen Hochschule, welches bald erweitert werden musste, stets überfüllt war. Bei der Leitung eines so umfangreichen Instituts kam v. Miller sein grosses Organisationstalent und sein praktischer Blick zu Statten, welcher für die vorhandenen Bedürfnisse die geeigneten Mittel stets zu finden wusste. v. Miller's Vorlesungen waren klar und lebendig und durch viele, gut vorbereitete und ausgeführte Experimente, reich illustrirt.

v. Miller hat sich grosse Verdienste um die Einrichtung des elektrochemischen Laboratoriums der Münchener technischen Hochschule, eines der ersten und besteingerichteten in Deutschland, erworben. Er erkannte frühzeitig die grosse Bedeutung der Elektrochemie. Im Jahre 1886 gelang es ihm, die Mittel zur Einrichtung eines Raumes für elektrochemische Arbeiten zu erwirken und denselben mit elektrischen Maschinen und Accumulatorenbatterien auszustatten. Seinem rastlosen Bemühen glückte es endlich im Jahre 1896, ein grosses Laboratorium speciell für elektrochemische Zwecke, ausgerüstet mit allen Hülfsmitteln, über die die Wissenschaft und die Technik gebot, unter wesentlicher Unterstützung seines Bruders, des Elektrotechnikers Oscar von Miller, in's Leben zu rufen, welches reichliche Räume nicht nur für wissenschaftliche Arbeiten, sondern auch für Versuche auf den verschiedensten Gebieten der Elektrotechnik in grösserem Maassstabe enthielt.

Bei dem elektrochemischen Congress im Frühjahr 1897 in München, bei welchem v. Miller als Vorsitzender fungirte, konnte das neue Institut den Vertretern der Elektrochemie vorgeführt werden.

v. Miller wurde durch das Vertrauen seiner Collegen zweimal auf je drei Jahre zum Vorstand der chemisch-technischen Abtheilung berufen und hatte als solcher Gelegenheit, die Interessen dieser Abtheilung mit Nachdruck zu vertreten. In dieser Eigenschaft hielt er im Jahre 1896 eine Festrede (54) »über die Entwickelung des Elementbegriffs bis zum Tode Lavoisier's«. Die Anerkennung, deren er sich auch bei der Kgl. Staatsregierung erfreute, kam zum Ausdruck in seiner im Januar 1895 erfolgten Ernennung zum Mitglied des Obersten Schulraths; als solcher hatte er öfters als Prüfungscommissar an technischen Mittelschulen thätig zu sein und noch in seiner letzten Lebenszeit beschäftigte ihn lebhaft die Reform des naturwissenschaftlichen Unterrichts auf diesen Schulen, sowie auch die Frage der Erweiterung und Vertiefung des Studiums der Chemie für die Mediciner.

Der Deutschen chemischen Gesellschaft, in deren Berichten er nahezu seine sämmtlichen Arbeiten publicirte, gehörte v. Miller mehrmals als Vorstandsmitglied an. Die Prägung einer Medaille zum 50-jährigen Jubiläum v. Pettenkofer's seitens der Deutschen chemischen Gesellschaft war kurz vor seinem Ableben wesentlich auch von ihm angeregt als Zeichen der Verehrung für den grossen Gelehrten.

Die Leopoldinisch-Carolinische Academie wählte 1887 v. Miller zum Mitglied, der Bayrischen Academie der Wissenschaften gehörte er seit 1895 als ausserordentliches Mitglied an; auch seitens des Landesherrn fanden seine Verdienste Anerkennung durch die Verleihung des Michaelsordens 4. und 3. Klasse.

Die umfangreiche Thätigkeit v. Miller's in seinem eigentlichen Beruf füllte sein Leben nicht aus; er war eine vielseitig angelegte Natur. Einen grossen Raum in seinem Denken nahm sein, oben bereits erwähnter, aus dem elterlichen Hause ererbter Sinn für die Kunst ein. Sammeln von Kunstgegenständen war ihm ein besonderer Genuss. Sein Heim in München war mit Werken der Kunst und des Kunstgewerbes, unter Anderem auch einer nicht unbedeutenden Waffensammlung, mit feinem künstlerischem Geschmack ausgestattet. Er hatte ferner eine reichhaltige, interessante Sammlung von über 500 Porträts hervorragender Alchimisten, Chemiker und Naturforscher, theils in Form von Holzschnitten oder Kupferstichen, theils von Medaillen angelegt, die er zur Illustration eines von ihm projectirten Sammelwerkes, einer Geschichte der Chemie seit den ältesten Zeiten, zu verwerthen gedachte, zu dem er noch in seiner letzten Krankheit das Vorwort schrieb. Im Interesse der Wissenschaft ist es sehr zu bedauern, dass dieses höchst verdienstvolle Project nicht zur Ausführung kommen sollte.

Ebenso wie für die Verwerthung der Resultate der wissenschaftlichen chemischen Forschung für die Industrie hatte v. Miller ein besonderes Interesse für die Lösung von Fragen, in welchen sich Kunst und Naturforschung berühren. Bei der elektrischen Ausstellung in München 1882 machte er sich zur speciellen Aufgabe das Studium der Einwirkung des elektrischen Lichtes auf die Farben. Auch 1893 bei dem Congress der Gesellschaft für rationelles Malverfahren und vielfach sonst gab sich ihm Gelegenheit, durch Gutachten und Rathschläge auf Grund eigener Studien und Versuche für die Erhaltung der Farben alter Gemälde und die Sicherung der Dauerhaftigkeit neuer Kunstwerke zu wirken.

v. Miller's Interesse für kunstgewerbliche Erzeugnisse früherer Jahrhunderte, namentlich auch für alte Stickereien, wie sie in den kostbaren, goldgestickten Messgewändern aus der Zeit vom 12.—16. Jahrhundert erhalten sind, gab ihm Anlass, an die Lösung einer von Archäologen und Künstlern, wie Bock in Aachen und Semper, lange angeregten Frage heranzutreten, nämlich an das Problem der Wiederauffindung der alten Technik der sogenannten cyprischen Goldfäden, des »Mysterium Cyprium auri filati« (55). Diese Technik, welche namentlich in den Brokatfabriken von Palermo und Monreale im 13. Jahrhundert hervorragend zur Ausführung gelangte und mittels deren die kostbarsten Goldgewebe von grosser Weichheit und Milde des Glanzes hergestellt wurden, war im 16. Jahrhundert verloren gegangen; an ihre Stelle traten die neueren, steiferen Brokate von einem hart-metallischen, mehr an Messing erinnernden Goldglanz, welche aus Fäden bestehen, die hergestellt werden, indem ein galvanisch auf kaltem Wege vergoldeter Silberdraht über einen Seidenfaden gesponnen wird.

Zur Lösung jenes Problems der Herstellung der alten cyprischen Goldfäden verband sich v. Miller mit seinem Collegen, dem Pflanzenphysiologen Prof. C. O. Harz, und es gelang in der That den Bemühungen beider Forscher, das Problem zu lösen. Es wurden die alten Goldfäden mikroskopisch und chemisch genau untersucht und festgestellt, dass der ihnen zu Grunde liegende Faden aus der von den Anatomen als submucosa bezeichneten Schicht des Darms stammt. Durch Construction der geeigneten Apparate gelang es, die alten cyprischen Fäden wiederherzustellen, indem die submucosa des Darms von Schweinen oder Schafen echt vergoldet, dann zu Lamellen geschnitten und diese über einen Leinenfaden (seltener Seidenfaden) als Seele gesponnen wurden; die beiden Forscher hatten demnach das Glück, ihre Bemühungen mit Erfolg gekrönt und die alte Technik der cyprischen Goldfäden wieder in altem Glanze erstehen zu sehen.

Auch an eine andere Aufgabe trat v. Miller in Gemeinschaft mit Harz (56) heran. Als im Beginne der neunziger Jahre die Nonnenraupe die Wälder Oberbayerns verwüstete, galt es, ein Zerstörungsmittel gegen das schädliche Insect zu ermitteln. Die Genannten fanden in dem Kaliumsalz des Orthodinitrokresols eine Substanz, welche, in Lösung von 1:500 auf die Bäume gesprengt, das Insect tödtet. Wenn auch der Anwendung zu diesem Zweck im Grossen sich Uebelstände entgegenstellten, so hat das Salz doch einen bleibenden Werth als Mittel gegen den Hausschwamm behalten.

Es sei dem Freunde vergönnt, noch einige Worte über den Charakter des Heimgegangenen hinzuzufügen. v. Miller verband mit grosser Energie ein tiefes, edles Gemüth, welches nicht nur in seinem Familienleben als zärtlicher Gatte und Vater, in der pietätvollen Liebe zu seinen Eltern und Geschwistern, in seiner Freundestreue hervortrat, sondern auch in seiner steten Hülfsbereitschaft und Freigebigkeit, wo er Gutes stiften konnte. Von vornehmer Gesinnung, jeder kleinlichen und unedlen Denkungsweise abgeneigt, war er in allen Lagen des Lebens ein unbedingt zuverlässiger Freund und Berather. Seine angeborene, grosse, persönliche Liebenswürdigkeit, die sich mit tadellosen gesellschaftlichen Formen verband, verschaffte ihm überall Freunde. Die Vielseitigkeit seiner Interessen und Kenntnisse, sein heiterer Sinn und oft sprudelnder Humor machten den Verkehr mit ihm zu einem ebenso anregenden wie genussreichen.

Die Sommerferien pflegte v. Miller mit seinen Angehörigen in den bayrischen Alpen zu verbringen, und dort war es auch dem Verfasser dieser Skizze wiederholt vergönnt, mit ihm das Hochgebirge zu durchwandern. Seit etwa vier Jahren verlebte er diese Zeit in seinem auf Bergeshöhe prächtig gelegenen und künstlerisch ausgestatteten Landsitz in Partenkirchen. Hier genoss er, frei von aller Last der Geschäfte und

Arbeit, in behaglichster Musse das glücklichste Familienleben; Gäste aus dem Verwandten- und Freundes-Kreise gingen ein und aus; von hier wurden die umliegenden Wälder, Berge und Seen, theils zu Pferd, theils zu Wagen durchstreift und an dem Volksleben der eingeborenen Bevölkerung reger Antheil genommen.

v. Miller schien thatsächlich das Glück ein treuer Begleiter zu bleiben. Indess im September 1898 traten die Anzeichen eines schweren Darmleidens, dessen erste Spuren schon weiter zurückreichten, bedenklicher hervor. Trotz seiner Schmerzen hielt er noch im October die Lehramtsprüfungen für Naturwissenschaften ab. Das Leiden nahm, sich steigernd, so bedrohliche Formen an, dass er die Vorlesungen nicht beginnen konnte und schwer krank am 13. November in die chirurgische Klinik übergeführt wurde, wo Professor von Angerer durch eine Operation dem Kranken vorübergehend Erleichterung verschaffte. Er erholte sich, in sein Haus zurückgebracht, scheinbar ziemlich rasch. Trotz der offenen Wunde, der Warnungen des Arztes und der dringenden Bitten seiner besorgten Angehörigen, entschloss er sich am 9. Januar vergangenen Jahres, seine inzwischen von seinem Collegen Lipp abgehaltene Vorlesung aufzunehmen, um, wie er erklärte, die jungen Studirenden selbst in die Chemie einzuführen und ihnen Gelegenheit zu geben, ihren Lehrer kennen zu lernen. In dem mit Blumen reich geschmückten Hörsaal wurde er mit Jubel von den Studirenden und Assistenten begrüsst und mit einer nahezu unglaublichen Energie führte er seinen Vorsatz bis zum 21. Februar durch. Direct von der letzten Vorlesung weg liess er sich zur Klinik fahren, um sich einer zweiten, für dringend nothwendig erklärten, gefährlichen Operation zu unterziehen. Die am 25. Februar ausgeführte Operation gelang glücklich, indess am dritten Tage stellte sich Herzschwäche ein. Die während der ganzen langen Krankheit bewiesene, heroische Standhaftigkeit verliess ihn bis zum letzten Augenblicke nicht, und schmerzlos entschlummerte er im Kreise seiner Lieben am 1. März 1899, Nachmittags 5 Uhr.

Am 3. März wurde seine irdische Hülle in der v. Miller'schen Familiengruft auf dem südlichen Friedhof zur ewigen Ruhe gebettet. Welche Verehrung und Liebe er in den weitesten Kreisen seiner Vaterstadt genoss, wie viel Freunde er sich im Leben errungen, das zeigte die überaus zahlreiche und imposante Trauerversammlung, die ihm auf dem letzten Wege das Geleite gab, und die Fülle der Blumen und Kränze, darunter ein besonders prächtiger im Auftrage des Prinzregenten niedergelegter. Professoren und Studirende der Hochschulen, Vertreter der Staatsregierung und der städtischen Gemeindecollegien, Corporationen und Vereine Münchens und Partenkirchens mit ihren umflorten Fahnen, waren neben den tieftrauernden Angehörigen und

Freunden erschienen, um dem geliebten Manne den Tribut der Verehrung und Dankbarkeit zu zollen und ihm den letzten Scheidegruss in's Grab nachzurufen, der in den Ansprachen der Vertreter der verschiedenen Corporationen vielfachen und bewegten Ausdruck fand.

Ein ungetrübtes Familienglück, treue Liebe und Freundschaft, die schönsten Hoffnungen für die Zukunft, die auch für die Wissenschaft noch reiche Früchte erwarten liessen, sind mit ihm zu Grabe getragen worden. In der Vollkraft des Lebens, ein ganzer Mann, ein leuchtendes Vorbild den zurückbleibenden Schülern und Freunden, ist er dahingerafft worden, ein treues Angedenken ist ihm gesichert.

In der Wissenschaft, der er sein Lebenswerk widmete, hat er sich einen rühmlichen Platz erworben durch seine Forschungen, das schönste Denkmal des Gelehrten. Aus dem reichen Kranze derselben mögen die wichtigsten Ergebnisse im Nachfolgenden mitgetheilt werden.

Die erste wissenschaftliche Arbeit (1) W. von Miller's, welche er auf Veranlassung seines Lehrers Erlenmeyer ausführte und auf Grund deren er 1874 promovirte, war eine Untersuchung des Storax, in welchem er, ausser den bereits früher darin nachgewiesenen Bestandtheilen — Styrol, Zimmtsäure und Styracin —, noch Zimmtsäurephenylpropylester, wenig Zimmtsäureäthylester und zwei alkoholartige Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{58}O_3$, das α- und β-Storesin, feststellte.

Eine zweite Arbeit (2), die auch den Gegenstand seiner Habilitationsschrift 1875 bildete, betraf die aus dem rohen Amylalkohol durch Oxydation entstehenden Valeriansäuren, die Isobutylameisensäure und Aethylmethylessigsäure. v. Miller zeigte, dass, wie dies Richard Meyer gleichzeitig bei aromatischen Säuren nachgewiesen hat, durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung bei beiden Säuren das tertiäre Wasserstoffatom der Methenylgruppe in Hydroxyl übergeht und dass die so entstehende β-Hydroxyisobutylameisensäure, $(CH_3)_2C(OH).CH_2.COOH$, bei Destillation mit Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Dimethylacrylsäure übergeht, während die α-Hydroxyäthylmethylessigsäure, $\begin{matrix}CH_3.CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH).COOH$, eine tiefere Spaltung erleidet.

v. Miller hatte stets ein besonderes Interesse für Farbstoffe und deren Verwendung. Als Ende der 70-er Jahre die Azofarbstoffe auf dem Markt erschienen, fand er in dem Tropäolin 00 Witt's einen brauchbaren Indicator (3) zur Erkennung freier Mineralsäuren neben organischen Säuren, der sich bald als analytisches Reagens einbürgerte.

Auch während des im Berliner Universitätslaboratorium von Herbst 1879 bis Herbst 1880 zugebrachten Jahres untersuchte v. Miller auf Veranlassung Hofmann's mehrere im Handel erschienene neue Farbstoffe und erkannte das Rouge français (4) Poirrier's als entstanden durch Diazotirung eines Gemisches von Sulfanilsäure und Naphtylaminsulfosäure und nachherige Kuppelung mit β-Naphtol in alkalischer Lösung. Den von Nietzki entdeckten sogenannten Biebricher Scharlach (5) ermittelte er als Product der Diazotirung von Azobenzoldisulfosäure und Kuppelung mit β-Naphtol, also als einen Vertreter der damals noch neuen Gruppe der Tetrazofarbstoffe.

Auch A. W. Hofmann unternahm mit W. v. Miller eine gemeinsame Untersuchung, welche bezweckte, den von ersterem Forscher aus der Eupittonsäure durch Einwirkung von Ammoniak dargestellten blauen Farbstoff aus den Phenolen des Steinkohlentheers herzustellen, um ihn so eventuell der Industrie zugänglich zu machen. Nur der erste Theil dieser Arbeit »über Kresolderivate« (6) gelangte zur Veröffentlichung, in welcher drei verschiedene Mononitrokresole und ein Dinitrokresol, durch Nitrirung des käuflichen Kresols gewonnen, beschrieben werden.

Die in Berlin zwischen v. Miller und dem Verfasser dieses Nachrufs entstandenen freundschaftlichen Beziehungen gaben den Anlass zu den gemeinsamen Arbeiten über die Synthesen des Chinaldins (7) und der α-β-Dialkylchinoline, $C_6H_4 \begin{cases} N{=}C.CH_2.R \\ CH{=}C.R \end{cases}$, durch Einwirkung von Aldehyden von der allgemeinen Zusammensetzung $R.CH_2.CHO$ auf primäre aromatische Basen bei Gegenwart von Salzsäure, über die Synthese des α-Phenylchinolins aus Anilin und Zimmtaldehyd u. s. w. Die zahlreichen, im Laufe dieser gemeinsamen Untersuchung dargestellten Derivate der Chinaldinbasen, ihre Substitutions-, Reductions- und Oxydations-Producte sind in den »Berichten« publicirt.

Nachdem v. Miller im Frühjahr 1883 als Nachfolger Erlenmeyer's die Leitung des chemischen Laboratoriums der technischen Hochschule in München übertragen worden war, war er unter Mitwirkung einer grossen Zahl von Schülern und insbesondere Assistenten, wie Kinkelin, Plöchl, Rhode, Spady u. A., in die Lage versetzt, eine rege und ergiebige Forscherthätigkeit auf verschiedenen Gebieten der organischen Chemie zu entfalten.

Eine Reihe dieser Arbeiten bezogen sich auf den weiteren Ausbau der Chinaldingruppe. So untersuchte v. Miller die Einwirkung eines Gemisches zweier verschiedener Aldehyde auf Anilin und Salzsäure und beobachtete die Bildung von α-Isopropylchinolin (15) bei

Anwendung eines Gemisches von Isobutylaldehyd und Acetaldehyd, während eine Mischung von Propylaldehyd und Acetaldehyd α-β-Dimethylchinolin lieferte; dieselbe Base konnte von Rhode aus Tiglinaldehyd und Anilin analog der Bildung des α-Phenylchinolins aus Zimmtaldehyd erhalten werden; eine Mischung von Propylaldehyd und Methylal ergab β-Methylchinolin (16). Analog dem α-Phenylchinolin aus Zimmtaldehyd und Anilin wurde aus α-Methylzimmtaldehyd α-Phenyl-β-methylchinolin, aus m-Nitro-α-methylzimmtaldehyd m-Amido-α-phenyl-β-methylchinolin gewonnen (11). Aus p-Amidozimmtsäure wurde mittels Acetaldehyd eine p-Chinaldinacrylsäure,

$$\overset{\alpha}{C}H_3 . C_9H_5(CH:CH . COOH)N \text{ (9)},$$

von Miller und Kinkelin dargestellt, welche durch Permanganat zu p-Chinaldinaldehyd, $CH_3 . C_9H_5(CHO)N$, oxydirt wurde. Durch Condensation des Chinaldins mit Chloral stellten v. Miller und Spady (10) ein dem Benzylidenchinaldin analoges Product, $C_9H_6(CH:CH . CCl_3)N + H_2O$, dar, aus diesem mittels Alkali die Chinolinacrylsäure, $C_9H_6(CH:CH . COOH)N$, welche durch Permanganat oxydirt den Chinolin-α-aldehyd, $C_9H_6(CHO)N$, lieferte. Durch Erhitzen des Chinaldins mit Schwefel erhielt v. Miller ein Dichinaldin, $C_{20}H_{16}N_2$ (21).

Ein Ziel, welches v. Miller vielfach beschäftigte und welches er durch eine zweckmässige Anwendung einerseits der Skraup'schen Chinolinsynthese, andererseits der Chinaldinsynthese zu erreichen versuchte, war die Synthese des Chinins, oder wenigstens einer dem Chinin in ihrer physiologischen Wirkung nahestehenden Base. In dieser Richtung stellte er mit Kinkelin (8) aus m-Nitrozimmtaldehyd durch Condensation mit Anilin ein m-Nitro-α-phenylchinolin, aus diesem durch Reduction der Nitro- zur Amido-Gruppe und nachherige Condensation mit Glycerin zwei isomere α-(Py)-m-(B)-Dichinolyline,

$$C_{18}H_{12}N_2 = C_6H_4\begin{cases} N=C \\ CH=CH \end{cases} . C_6H_3\begin{cases} N=CH \\ CH=CH \end{cases},$$

dar, und nach dem analogen Verfahren (17), ausgehend vom p-Anisidin, zwei isomere, in einem Pyridinring reducirte p-Methoxyldichinolyline,

$$(CH_3O)C_6H_3\begin{cases} NH-CH \\ CH_2 . CH_2 \end{cases} . C_6H_3\begin{cases} N=CH \\ CH=CH \end{cases} = C_{19}H_{18}N_2O.$$

v. Miller und Kinkelin erhielten durch Reactionen, welche nicht zur Publication gelangten, sogar eine dem Chinin in der empirischen Zusammensetzung und nach der damaligen Auffassung der Structur des Chinins auch der Constitution nach entsprechende Base, welcher sie den Namen Chinaïn beilegten, die indess nicht die specifische Wirkung des Chinins zeigte.

Ebenfalls auf die Chinolingruppe bezüglich ist eine umfangreiche Untersuchung v. Miller's (25) über die bei der Oxydation von Chinolinderivaten sich ergebenden Gesetzmässigkeiten. Dieselben liessen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: Die im Pyridinkern monoalkylirten Chinolinderivate gehen durch Oxydation mit Chromsäure sämmtlich in die betreffenden Chinolin-(Py)-carbonsäuren über. Wenn zwei Methyle im Pyridinkern concurriren, erweist sich das in der α-Stellung befindliche als das stärkste, das in der γ-Stellung befindliche als das schwächste gegenüber dem Oxydationsmittel. Wenn ein Pyridinmethyl mit einem Benzolmethyl concurrirt, erweist sich das Benzolmethyl als das schwächere. Wenn im Pyridinkern zwei Alkyle von verschiedener Länge vorhanden sind, erweist die längere Seitenkette sich als die schwächere. Wenn zwei Methyle im Benzolkern sich befinden, so ist das in der Orthostellung befindliche stärker, als die in para- oder ana-Stellung. Wenn im Benzolkern Carboxyle vorhanden sind, werden die im Pyridinkern befindlichen Methyle nicht oxydirt, ebenso umgekehrt. Nur ungesättigte Seitenketten werden auch bei Gegenwart von Carboxyl im anderen Kern zu Carboxyl oxydirt.

Mehrere mit Kinkelin ausgeführte Arbeiten v. Miller's verfolgten den Zweck, von Derivaten des Cumarins, $C_6H_4<\begin{matrix}O\text{---}\\CH:CH\end{matrix}>CO$, ausgehend, durch Einwirkung von Ammoniak und Chlorzink zu Derivaten des Carbostyrils, $C_6H_4<\begin{matrix}N\text{---}C.OH\\CH=CH\end{matrix}$, und ferner aus Derivaten des o-Cumaraldehyds, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH:CH.CHO\end{matrix}$, mittels Ammoniak zu Derivaten des Chinolins zu gelangen. Es gelang in der That, aus einem o-Nitrocumarin (22) mittels Ammoniak ein o-Nitrocarbostyril darzustellen. Auch wurde ein o-Nitrocumaraldehyd, dargestellt aus o-Nitrosalicylaldehyd (19) mittels Acetaldehyd und Natronlauge, durch Methyliren und nachherige Einwirkung von Ammoniak in o-Nitrochinolin übergeführt.

Die bereits in der Arbeit über die Oxydation von Chinolinderivaten besonders hervortretende Fähigkeit v. Miller's, die allgemeinen Gesetzmässigkeiten, unter denen sich synthetische Reactionen vollziehen, zu erkennen und zu ermitteln, zeigt sich auch bei einer in Gemeinschaft mit Rhode ausgeführten Untersuchung über die Synthese von Derivaten des Indens, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\text{---}\\CH_2.CH\end{matrix}$, und Indons, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\text{---}\\CO.CH\end{matrix}$, aus Derivaten des Zimmtaldehyds, des Benzalacetons und der Zimmtsäure. Sie zeigten, dass die Indenbildung nur dann bei Aldehyden von dem Schema $C_6H_5.CH.CH.CHO$ eintritt, 1. wenn dieselben ein Alkyl in der α-Stellung zur Aldehydgruppe enthalten, 2. wenn sie

gesättigt sind oder beim Condensationsverfahren gesättigt werden, 3. wenn sie im Benzolkern in der Metastellung eine Nitrogruppe oder eine andere Gruppe von bestimmtem chemischem Charakter enthalten.

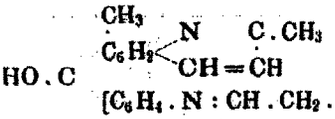
So lieferten *m*-Nitro-*α*-Alkylzimmtaldehyde, $\overset{m}{NO_2}.C_6H_4.CH:\overset{R}{\dot{C}}.CHO$, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure *m*-Amido-*α*-Alkyl-Indene, $\overset{m}{NH_2}.C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ CH_2.C.R\end{matrix}$ (24), (27). Ebenso wurde aus *m*-Nitro-*α*-Methylbenzalaceton, $NO_2.C_6H_4.CH:\underset{CH_3}{\dot{C}}.CO.CH_3$, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure leicht ein *m*-Amido-*β*-*γ*-Dimethylinden, $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}C.CH_3\\ \vdots\\ CH_2.C.CH_3\end{matrix}$, gewonnen.

Die Hydrozimmtsäuren erwiesen sich zur Indonbildung geeignet, sofern sie Chlor, Brom oder die Nitrogruppe in der Metastellung oder ein Alkyl in der *α*-Stellung enthalten. So lieferte unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure die *m*-Bromhydrozimmtsäure *m*-Bromhydrindon, $Br.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CO.CH_2\end{matrix}$, die *α*-Methylhydrozimmtsäure *α*-Methylhydrindon, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CO.CH.CH_3\end{matrix}$ (28), die *α*-Phenylhydrozimmtsäure *α*-Phenylhydrindon (36).

Bei Darstellung der *α*-Phenylhydrozimmtsäure wurde die Beobachtung gemacht, dass Letztere in drei physikalisch isomeren Modificationen auftritt, welche in einander übergehen können (35). Eine andere Beobachtung ergab sich bei dem Versuch (26), durch Oxydation des Normalpropylbenzols mittels Chromylchlorid nach Étard Hydrozimmtaldehyd zu gewinnen; es wurde statt des erwarteten Aldehyds vorzugsweise Benzylmethylketon erhalten, ebenso aus Cymol (31) neben *p*-Methylhydratropaaldehyd *p*-Tolylmethylketon, und damit einerseits bestätigt, dass das Cymol die Isopropylgruppe enthält, andererseits gezeigt, dass bei Oxydation der Alkylbenzole nach Étard nur die Methylgruppen in Formyl übergehen, dagegen in längeren Seitenketten zwar die Methylengruppe zu Carbonyl, nicht aber das endständige Methyl zu Formyl oxydirt wird.

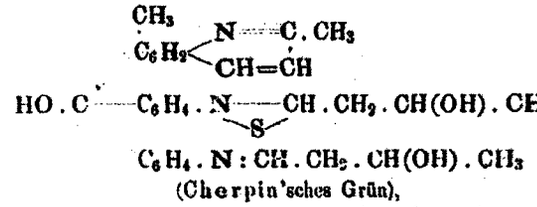
Eine mit J. Plöchl ausgeführte schöne Untersuchung v. Miller's (32), (46), auf Grund sehr exacter und grossentheils schwieriger Versuche mit logischer Schärfe durchgeführt, giebt Aufschluss über die bis dahin dunkle Structur des Aldehydgrüns, des 1862 in der Usèbe'schen Fabrik in Paris von Cherpin entdeckten, ersten, grünen Anilinfarbstoffs. Das Aldehydgrün bildet sich bekanntlich, wie Cherpin durch Zufall fand, durch Einwirkung von Aldehyd in schwefelsaurer Lösung

auf Fuchsin und nachherige Behandlung mit Natriumbisulfit, dem »Fixirsalz«. Das Aldehydgrün wurde bereits von A. W. Hofmann, später von Gattermann und Wichmann untersucht. v. Miller und Plöchl wiesen nach, dass das Cherpin'sche Grün die empirische Formel $C_{32}H_{35}N_3O_3S$ besitzt, einem von Lucius nach einem etwas modificirten Verfahren mittels Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure dargestellten Aldehydgrün dagegen die Formel $C_{31}H_{35}N_3O_3S_2$ zukommt. Dieselben zeigten ferner, dass bei der Einwirkung von Aldehyd auf Rosanilin und Schwefelsäure zunächst ein schwefelfreies Grün entsteht, ein Methyltriamidotriphenylcarbinol (Rosanilin), in welchem der eine Anilinrest in den Chinaldincomplex übergegangen ist, die beiden anderen dagegen einen Aldolrest aufgenommen haben:



$$HO.C[C_6H_3(CH_3)N{=}C.CH_3)(CH{=}CH)][C_6H_4.N:CH.CH_2.CH(OH).CH_3]_2.$$

Aus diesem schwefelfreien Grün entsteht erst bei der Behandlung mit Schwefel oder Natriumbisulfit das eigentliche Aldehydgrün von der Structur



$$HO.C[C_6H_3(CH_3)N{=}C.CH_3)(CH{=}CH)]-C_6H_4.N(S)CH.CH_2.CH(OH).CH_3$$

$$C_6H_4.N:CH.CH_2.CH(OH).CH_3$$

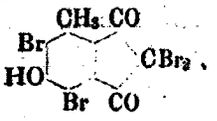
(Cherpin'sches Grün),

während bei dem Lucius'schen Grün auch die zweite Aldolkette noch in derselben Verkettung ein Schwefelatom aufgenommen hat. Ein bei der Darstellung des Aldehydgrüns als Nebenproduct entstehender blauer Farbstoff, den Gattermann und Wichmann als ein Trichinaldylcarbinol, $HO.C(C_6H_3(N{=}C.CH_3)(CH{:}CH))_3$, aufgefasst und als ein Zwischenproduct der Aldehydgrünbildung angesprochen hatten, besitzt nach v. Miller und Plöchl nicht diese Zusammensetzung und lässt sich auch nicht in Aldehydgrün überführen. Den von Gattermann und Wichmann aus Rosanilin und Aldehyd synthetisch dargestellten und als Trichinaldylcarbinol betrachteten blauen Farbstoff erwiesen sie als ein Trialdolrosanilin.

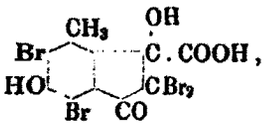
Diese Untersuchung, durch welche die Aldehydgrünfrage in befriedigender Weise aufgeklärt wurde, gab v. Miller und Plöchl den Anlass, die Einwirkungsproducte von Aldehyden auf primäre, aromatische Amine, welche von Hugo Schiff früher in grösserer Zahl be-

schrieben, aber wenig untersucht waren — die sogenannten Schiff-schen Basen —, eingehender zu erforschen, namentlich die Producte der Addition von Blausäure auf dieselben zu studiren. Auch wurden die Cyanhydrine der Aldehydhydrazone und Aldoxime in den Bereich dieser Studien gezogen. Es wurde zunächst festgestellt, dass die aus aromatischen Aldehyden dargestellten Schiff'schen Basen sämmtlich der einfachen Formel $R.CH:N.C_6H_5$ entsprechen, während die aliphatischen Aldehyden entstammenden vielfach ein doppeltes (z. B. aus Acetaldehyd und Valeraldehyd) oder dreifaches Molekulargewicht (z. B. aus Formaldehyd) besitzen. Sowohl die Anilverbindungen der aliphatischen wie der aromatischen Aldehyde lagern sämmtlich Blausäure an, nach dem Schema $\begin{matrix} R.CH.NH.C_6H_5 \\ | \\ CN \end{matrix}$. Eine grosse Zahl dieser Aminonitrile wurden, z. Th. durch Schüler v. Miller's, dargestellt und mittels Salzsäure in Amidosäuren, $\begin{matrix} R.CH.NH.C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, (37) übergeführt. So konnte aus Formanilidonitril, $\begin{matrix} CH.NH.C_6H_5 \\ | \\ CN \end{matrix}$, in sehr guter Ausbeute die für die Indigosynthese wichtige Phenylamidoessigsäure gewonnen werden. Die Oxime und Hydrazone der aliphatischen Aldehyde lagern ebenfalls Blausäure an, diejenigen der aromatischen Aldehyde dagegen nicht. Aus den Cyanhydrinen der Oxime der aliphatischen Aldehyde wurden durch Verseifen eine grosse Zahl von Amidoxylsäuren, $\begin{matrix} R.C:N.OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$, gewonnen. Bei den Blausäure anlagernden Anilverbindungen, Oximen und Hydrazonen sind nie Fälle von Raumisomerie beobachtet worden, dagegen treten bei den Oximen und Hydrazonen der aromatischen Aldehyde, welche nicht Blausäure anlagern, häufig stereoisomere Formen auf; dieselben enthalten asymmetrischen Stickstoff. v. Miller und Plöchl (40) bezeichnen demnach die Blausäure als ein Reagens auf; symmetrischen Stickstoff in Oximen, Hydrazonen und monomolekularen Anilverbindungen der Aldehyde. Bei dem dimolekularen Aethylidenanilin, welches die Verfasser (29) als ein Zwischenproduct der Chinaldinbildung auffassen, konnten hingegen zwei stereoisomere Formen beobachtet werden (41, 47). Auch wurden bei Einwirkung von Benzaldehyd und Cyankalium auf aromatische Aldehydbasen der Benzoïnbildung analoge Condensationen beobachtet. Es lieferte dieselbe Arbeit ferner eine bequeme Methode zur Darstellung von Säureamiden, sie ergab überhaupt sehr schätzenswerthe Beiträge nicht nur zur Kenntniss der Aldehyd-Basen, sondern auch zur Stereoisomerie bei Stickstoffverbindungen.

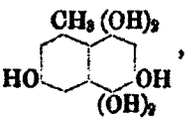
In Gemeinschaft mit seinem vortrefflichen Mitarbeiter Rhode führte v. Miller (38, 49) eine zu interessanten Ergebnissen führende Untersuchung über den Farbstoff der Cochenille aus. Dieselbe bestätigte zunächst die schon von Warren de la Rue festgestellte Thatsache, dass der färbende Bestandtheil der Cochenille, die Carminsäure, stickstofffrei ist und dass die stickstoffhaltige Substanz in der Cochenille Tyrosin ist. In Uebereinstimmung mit Schunck's und Marchlewski's späteren Beobachtungen fanden sie ferner, dass die Analysen der ganz reinen, krystallisirten Carminsäure der einfachsten Formel $C_{19}H_{11}O_7$ entsprechen. In dem von Will und Leymann durch Bromiren des Carmins erhaltenen α-Bromcarmin, $C_{10}H_4Br_4O_3$, erkannten v. Miller und Rhode ein Indonderivat, sie fassten es als Tetrabrommethyldiketohydrinden,



auf und stellten fest, dass es aus dem gleichfalls von Will und Leymann dargestellten β-Bromcarmin, $C_{11}H_5Br_3O_4$, durch weiteres Bromiren unter intermediärer Bildung einer Säure, $C_{11}H_5Br_4O_5$, einer Indoncarbonsäure,



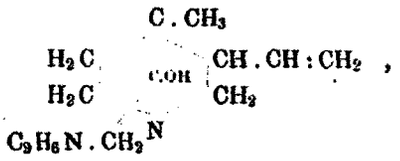
neben Kohlensäure entsteht. Nachdem früher bereits Liebermann und van Dorp in der Nitrococcussäure von Warren de la Rue eine Trinitrokresotinsäure erkannt und Will und Leymann aus der Carminsäure eine Methyldibromoxyphtalsäure dargestellt hatten, war ein Benzolring in der Carminsäure nachgewiesen, indess der Nachweis eines Hydrindencomplexes im Bromcarmin war durchaus neu und für die Erkenntniss der Structur des Carminroths bedeutungsvoll. v. Miller und Rhode waren zunächst geneigt, die Carminsäure selbst als ein Dihydrat des Dioxymethylnaphtochinons von der Structur



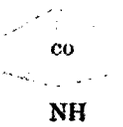
aufzufassen, als sie indess später eine Carboxylgruppe in derselben nachgewiesen hatten, hielten sie die doppelte Formel $C_{24}H_{22}O_{14}$ für wahrscheinlicher und erklärten die Frage ihrer Structur als noch nicht abgeschlossen. Neuere Untersuchungen Liebermann's und Voswinkel's bestätigen die Auffassung v. Miller's von der Structur des

α-Bromcarmins und machen es einigermaassen wahrscheinlich, dass auch das Carminroth selbst ein Hydrindenderivat ist.

Von grossem Interesse ist eine der letzten Untersuchungen von v. Miller und Rhode (42, 45) über die Constitution des Cinchonins, welche überraschende neue Beobachtungen und Grundlagen für die Erforschung der Structur dieses Alkaloïds ergab. Die genannten Forscher fanden, dass das Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, in welchem beide Stickstoffatome als tertiär erwiesen sind, und in dessen sogenannter »zweiter Hälfte« nach den Untersuchungen von Koenigs und Skraup das Stickstoffatom an die $-\overset{\diagdown}{C}.OH$-Gruppe gebunden ist: $>N.\overset{\diagdown}{C}.OH$, durch Hydrolyse mittels Essigsäure in eine isomere giftige Base, das Cinchotoxin, wohl identisch mit dem »Cinchonicin« Pasteur's, übergeht. Letzteres liefert sowohl eine Nitrosoverbindung als ein Hydrazon, enthält mithin die Imidogruppe mit Carbonyl verbunden: $HN-CO$. Dies Cinchotoxin geht durch Behandlung mit Jodmethyl in das Methylcinchonin über, welches Claus durch Methyliren von Cinchonin erhielt, und welches ebenfalls ein Hydrazon bildet, folglich ein Carbonyl enthält. v. Miller und Rhode stellen mithin unter Berücksichtigung der neueren Forschungen über das Cinchonin für dies Alkaloïd die Formel



für das isomere Cinchotoxin die analoge Formel mit der Modification



als die wahrscheinlichste auf.

Es wurde bereits oben hervorgehoben, dass v. Miller das Verdienst der Einrichtung des elektrochemischen Laboratoriums der technischen Hochschule zu München zukommt. Als Früchte seiner Bestrebungen sind aus diesem Laboratorium eine Reihe schöner Arbeiten über die Elektrolyse organischer Verbindungen hervorgegangen. Eine in dieses Gebiet fallende Arbeit von v. Miller und Hofer ist eine wesentliche Erweiterung der zuerst von Kolbe und Wurtz ausgeführten elektrolytischen Zerlegung der Salze von Fettsäuren, beziehungsweise von Gemischen von Fettsäuren in die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und Kohlensäure.

v. Miller und Hofer (39) erwiesen zunächst, dass die Oxysäuren: Glykolsäure, Gährungs- und Fleisch-Milchsäure elektrolytisch in Kohlensäure, neben Kohlenoxyd, und die entsprechenden Aldehyde, Formaldehyd beziehungsweise Acetaldehyd, gespalten werden. Dieselben Forscher (43) elektrolysirten ferner Mischungen von bernsteinsaurem Aethylkalium, welches Brown und Walker für sich bereits der Elektrolyse unterworfen hatten, mit Kaliumsalzen der Fettsäuren, die an den positiven Pol gebracht wurden, während am negativen Pol nur Kaliumcarbonat sich befand, und erhielten so in sehr guter Ausbeute die um zwei Kohlenstoffatome reicheren Fettsäureester neben Kohlensäure und Kalium nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot COOK \\ CH_2 \cdot COOK \\ CH_2\,COO\,C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \cdot COO\,C_2H_5 \end{array}$$

Buttersäureester.

Aus bernsteinsaurem Aethylkalium wurden analog in Combination
mit propionsaurem Kalium Valeriansäureester,
mit buttersaurem Kalium Capronsäureester,
mit isobuttersaurem Kalium Isobutylessigester
gewonnen, während bernsteinsaures Aethylkalium allein Adipinsäureester lieferte.

Mehrere Publicationen v. Miller's beziehen sich auf das Gebiet der analytischen Chemie. So beschrieb er einen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure (52). Besonderes Verdienst um den analytischen Unterricht erwarben sich v. Miller und sein langjähriger College Kiliani um die Herausgabe des trefflichen, durch Klarheit der Darstellung sowohl wie Reichhaltigkeit des Inhalts ausgezeichneten, kurzen Lehrbuchs der analytischen Chemie (53). Der Anklang und die Verbreitung, die das Buch bei den Fachgenossen gefunden hat, ergiebt sich am besten aus der Thatsache, dass es bereits die dritte Auflage (München 1897) in kurzer Zeit erlebt hat.

v. Miller's Arbeiten, über welche im Vorstehenden ein Ueberblick gegeben wurde, überraschen durch die Mannigfaltigkeit der gewählten Aufgaben und die Fülle der Versuchsergebnisse. Sie verbinden mit sehr exacter, experimenteller Durchführung hervorragende Beobachtungs- und Combinations-Gabe, treffende Interpretation der Erscheinungen und Schärfe der Schlussfolgerungen nebst klarer, formgewandter Darstellung. Sie haben nach verschiedenen Richtungen hin die Wissenschaft in sehr werthvoller Weise bereichert und werden v. Miller in den Annalen derselben stets einen ehrenvollen Platz sichern.

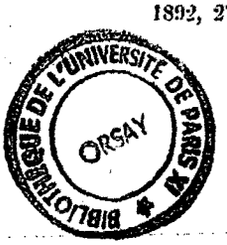
Halle a. S., Weihnachten 1899. *O. Doebner.*

Verzeichniss der Arbeiten von Wilhelm von Miller.

1. 1877. W. von Miller: Ueber die Bestandtheile des flüssigen Storax. Ann. d. Chem. 188, 184.
— 2. Theil. Ebenda 189, 338.
— Ueber Styrol. Diese Berichte 9, 1450.
— Untersuchung des amerikanischen Storax. Arch. für Pharm. 17, 468.
2. — Zur Geschichte der Methylcrotonsäure. Diese Berichte 10, 2036.
1878. — Ueber Angelicasäuren verschiedenen Ursprungs. Ebenda 11, 1526.
— Ueber Dimethylacrylsäure. Ebenda 9, 2216.
1879. — Ueber Hydroxyäthylmethylessigsäure. Ebenda 12, 1544.
— Ueber Hydroxyisobutylameisensäure. Ebenda 12, 1543.
— Ueber Hydroxyvaleriansäuren und Angelicasäuren. Ann. d. Chem. 200, 261.
3. — Ein neuer Indicator in der Alkalimetrie. Diese Berichte 11, 460.
4. — Rouge français. Ebenda 13, 268.
5. 1880. — Ueber neue Farbstoffe. Ebenda 13, 268.
— Zur Kenntniss des Biebricher Scharlachs. Ebenda 13, 980.
6. 1881. A. W. Hofmann und —: Ueber Kresolderivate, Ebenda 14, 567.
7. O. Doebner und —: Ueber eine dem Chinolin homologe Base. Diese Berichte 14, 2813.
1882. O. Doebner und —: Ueber das Chinaldin. Ebenda 15, 3076.
1883. O. Doebner und —: Ueber Phenylchinolin. Ebenda 16, 1666.
O. Doebner und —: Ueber Chinaldinbasen. Ebenda 16, 2461.
O. Doebner und —: Ueber Chinaldinsäure. Ebenda 16, 2472.
1884. O. Doebner und —: Ueber Chinaldincarbonsäuren. Ebenda 17, 938.
O. Doebner und —: Ueber Chinaldinbasen. Ebenda 17, 1698.
O. Doebner und —: Ueber die Homologen des Chinaldins. Ebenda 17, 1712.
1885. O. Doebner und —: Zur Kenntniss der Methylchinoline. Ebenda 18, 1640.
O. Doebner und —: Notiz über Nebenproducte des Chinaldins. Ebenda 18, 3352.
8. — und Fr. Kinkelin: Ueber α-(Py)-m-(B)-Dichinolyline. Ebenda 18, 1900.
9. — und Fr. Kinkelin: Ueber Parachinaldinacrylsäure. Ebenda 18, 3234.
10. — und Spady: Ueber Chinolin-(Py)-(α)-acrylsäure. Ebenda 18, 3402.
1886. O. Doebner und —: Ueber Derivate des α-Phenylchinolins. Ebenda 19, 1194.
11. — und Fr. Kinkelin: Ueber eine neue Reihe von Chinolinderivaten. Ebenda 19, 525.

12. W. von Miller und Fr. Kinkelin: Ueber Reductionsproducte des *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyds. Ebenda 19, 1248.
13. — und Fr. Kinkelin: Nachtrag zur vorhergehenden Abhandlung. Ebenda 19, 1520.
14. — und Spady: Zur Abhandlung des Hrn. A. Einhorn: Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe, welcher die Aldehydgruppe im Pyridinkerne enthält. Ebenda 19, 130.
15. 1887. — Einwirkung von Anilin auf Gemische verschiedener Aldehyde der Fettreihe bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure. Ebenda 20, 1908.
16. — und Fr. Kinkelin: Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Propionaldehyd und Methylal. Ebenda 20, 1916.
17. — und Fr. Kinkelin: Ueber α-(*m*-Nitrophenyl-)*p*-methoxylchinolin und dessen Derivate. Ebenda 20, 1919.
18. — Ueber Nitrosalicylaldehyde. Ebenda 20, 1927.
19. — und Fr. Kinkelin: Ueber nitrirte *o*-Cumaraldehyde. Ebenda 20, 1931.
20. — und Fr. Kinkelin: Condensation von Isobutylaldehyd und Methylal mit Anilin. Ebenda 20, 1934.
21. 1888. — Ueber das Verhalten des Schwefels gegen Chinaldin. Ebenda 21, 1827.
22. 1889. — und Fr. Kinkelin: Zur Kenntniss der *o*-Cumar- und Cumarin-Reihe. Ebenda 22, 1705.
23. — und Fr. Kinkelin: Ein Uebergang von der Cumarsäurereihe in die Chinolinreihe. Ebenda 22, 1716.
24. — und G. Rhode: Synthese von Indenderivaten. Ebenda 22, 1839.
25. 1890. — Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten. Ebenda 23, 2252; 24, 1900.
26. — und G. Rhode: Zur Kenntniss der Étard'schen Reaction. Ebenda 23, 1070.
27. — und G. Rhode: Ueber Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe. Ebenda 23, 1079.
28. — und G. Rhode: Zur Synthese von Indenderivaten. Ebenda 23, 1881, 1887.
29. 1891. — Zur Chinaldinsynthese. Ebenda 24, 1720; 25, 2072.
30. — Zur Abhandlung von H. Schiff und Vanny. Ebenda 24, 1729.
31. — und G. Rhode: Oxydation des Cymols und Isopropylbenzols durch Chromylchlorid, ein Beitrag zur Cymolfrage. Ebenda 24, 1356.
32. — und J. Plöchl: Ueber Aldehydgrün. Ebenda 24, 1700.
33. — und J. Plöchl: Farbstoffe aus Hydrochinaldin. Ebenda 24, 1715.
34. 1892. — und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen. Ebenda 24, 2020.
35. — und G. Rhode: Ueber α-Phenylhydrozimmtsäure. Ebenda 25, 2017.
36. — und G. Rhode: Ueber Phenylhydrindon. Ebenda 25, 2095.

37. 1893. W. von Miller und J. Plöchl: Ueber Amidoxylsäuren. Ebenda 26, 1545.
38. — und G. Rhode: Ueber den Cochenillefarbstoff. Ebenda 26, 2647.
39. 1894. — und Hofer: Elektrolyse substituirter organischer Säuren. Ebenda 27, 461.
40. — und J. Plöchl: Die Blausäure, ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydrazone und Anilverbindungen. Ebenda 27, 1281.
41. — und J. Plöchl: Ueber stereoisomere Anilverbindungen. Ebenda 27, 1296.
42. — und G. Rhode: Ueber die Constitution des Cinchonins. Ebenda 27, 1187, 1279.
43. 1895. — und Hofer: Elektrochemische Synthesen von Monocarbonsäuren der Fettreihe. Ebenda 28, 2427.
44. — und J. Plöchl: Ueber die Nichtexistenz stereoisomerer Carbodiphenylimide. Ebenda 28, 1001.
45. — und G. Rhode: Zur Constitution des Cinchonins. Ebenda 28, 1056.
46. 1896. — und J. Plöchl: Ueber Thialdolanilin und Aldehydgrün. Ebenda 29, 59.
47. — und J. Plöchl: Zur Stereoisomerie der Stickstoffverbindungen. Ebenda 29, 1462.
48. — und J. Plöchl: Ueber neue Reactionen der Anilverbindungen und neue Isomere derselben. Ebenda 29, 1729.
49. 1897. — und G. Rhode: Ueber Carminsäure. Ebenda 30, 1759.
50. 1898. — und J. Plöchl: Ueber das Verhalten von substituirten Aminonitrilen gegen aromatische Aldehyde bei Gegenwart von Alkalien. Ebenda 31, 2699.
51. — und J. Plöchl: Einwirkung von Zimmtaldehyd auf Phenyltoluidoacetonitril. Ebenda 31, 2718.
52. — Apparat zu Bestimmung der Kohlensäure. Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 17, 1.
53. — und H. Kiliani: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. München 1897. 3. Auflage.
54. — Die Entwickelung des Elementbegriffs bis zum Tode Lavoisier's. Festrede. Jahresbericht der kgl. techn. Hochschule in München. 1897.
55. — Die Wiederauffindung der mittelalterlichen Goldfäden (mit C. O. Harz). Beilage zur Allgem. Ztg. 1882, 23. Juli. (S. auch Gold-Stickereien und -Webereien in alter und neuer Zeit. Von Franz Bock, herausgeg. vom Bayer. Gewerbemuseum in Nürnberg 1884, S. 33.)
56. — Zur Nonnenfrage (mit C. O. Harz). Beilage zur Allgem. Ztg. 1892, 27. April.



BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI ORSAY

Autorenregister.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II,
3 » » » » » III.

A.

Abegg, R., Säure- u. Alkali-Stabilität stereoisomerer Oxime 1 291.

Ach, Fr., s. Fischer, E.

Aebi, W., s. Kehrmann, F.

Ahrens, F. B., Staphisagroïn u. Staphisagroïdin 2 1581, 1669.

Albanese, M., Bild. von Methyl-3-xanthin aus Caffein im thierisch. Organismus 2 2280.

Albert, R., Künstl. Anreicher. d. Hefe an Zymase 2 2372.

Alexander, H., Einw. d. Acetylens auf Kupfer 2 2381.

Alperin, D., u. Kostanecki, St. v., Aethoxy-2'-α-naphtoflavon 1 1037.

Anselm, F., u. Zuckmayer, F., Derivate d. Naphtalsäure 3 3283.

Anselmino, O., s. Auwers, K.

Apitzsch, H., s. Paal, C.

Arndt, K., s. Knorre, G. v.

Aschan, O., Stereochemie d. 5-werthig. Stickstoffs; sowie einige Bemerkk. üb. d. 4-werthig. Schwefelatom 1 988; Bild. d. Adipinsäure aus d. um 80° sied. Naphtenfract. d. russ. Petroleumäthers 2 1769.

Auerbach, M., u. Wolffenstein, R., Einw. von H_2O_2 auf tert. Basen (*N*-Alkyl- u. *N*-Acyl-Piperidine) 2 2507.

Autenrieth, W., u. Wolff, K., Trimethylenmercaptane u. Trimethylendisulfone 2 1368; cycl. Disulfide u. Disulfone 2 1375.

Auwers, K., Isom. Tribromderivate d. *ps*-Cumenols 1 17; α-Methyl-α-oxy-*i*-hexyl-essigsäure 3 2573; weitere Untersuch. üb. d. alkaliunl. Phenolbromide 3 2978; Phenolbromide aus *asymm.* *o*- u. *m*-Xylenol (Theoret.) 3 2987; Oxydationsprodd. von Phenolen u. Phenolbromiden u. d. Constitut. d. *ps*-Cumenolbromids 3 3440; Bezieh. zwischen d. Constitut. von *m*-Phenolhaloïden u. ihrem Verh. geg. Alkalien 3 3583; Einw. von Chloroform u. Alkali auf *asymm.* *o*-Xylenol 3 3598.

Auwers, K., u. Anselmino, O., Abbau von Phenolen dch. Bromir. 3 3587.

Auwers, K., u. Broicher, J., Oxydationsprodd. von Phenolen u. Phenolbromiden 3 3475.

Auwers, K., u. Burrows, H., Heptabromderivat d. *asymm.*-*o*-Xylenols 3 3034.

Auwers, K., u. Daecke, S., Einw. von Brom auf *p*-Oxybenzylalkohol 3 3373.

Auwers, K., u. Ebner, A., Oxydationsprod. d. *ps*-Cumenoltribromids 3 3454.

Auwers, K., u. Erggelet, R. Frhr. v., Pentabromid d. *asymm.*-*o*-Xylenols 3 3016.

Auwers, K., u. Hampe, W., Pentabromid d. *asymm.*-*m*-Xylenols 3 3005.

Auwers, K., u. Maas, Th., Dibrom-*m*-oxy-*ps*-cumylbromid 3 3466.

Auwers, K., u. Richter, W., Einw. von Brom auf *m*-Oxybenzylalkohol 3 3381.

Auwers, K., u. Traun, F. A., Dibrom-*p*-oxy-mesitylalkohol 3 3309.

Auwers, K., Traun, F. A., u. Welde, K., Tribromderivate d. *ps*-Cumenols u. Mesitols 3 3297; substituirte Phenylbenzyläther 3 3317.

Avery, S., u. Dales, B., Fehlerquellen bei d. elektrolyt. Bestimm. d. Eisens 1 64; Kohlenstoffgehalt d. elektrolyt. abgeschied. Eisens; Bemerk. zu einem Aufsatz d. HHrn. H. Verwer u. Fr. Groll 2 2283.

Axelrod, S., s. Marckwald, W.

B.

Baeyer, Ad., Ortsbestimm. in d. Terpenreihe. XXIV. — — u. Villiger, V., Erschöpf. Bromir. von *i*-Geraniolen u. Jonen 2 2429; XXV. — — u. Seuffert, O., ε-Lactone 3 3619.

Baeyer, Ad., u. Villiger, V., Einw. d. Caro'schen Reagens auf Ketone 3 3625.

Baillie, Th. B., u. Tafel, J., Reduct. von Acylaminen zu Alkylaminen 1 68; Desoxycaffeïn 3 3206.

Balbiano, L., Constitut. d. Campersäure 1 1017.

Bamberger, Eug., Erwider. (an R. Wolffenstein bezügl. Ammoniumoxyde) 1 1159; Einw. von Diazoverbb. auf Oxime 2 1546; neue Klasse von Diazoverbb. (Triazolene) 2 1773; Anhydrisir. von β-Naphtolazofarbstoffen 2 1797; Notizen [Acetylir. von α-Naphtylamin; Benzolsulfonir. von *asymm.* Alkylphenylhydrazinen; Nachweis von Hydroxylamin; Nachweis u. Abscheid. von Aldehyden u. Ketonen (dch. *p*-Nitrophenylhydrazin); Demonstrat. d. Massenwirkungsgesetzes, angewendet auf schwache Elektrolyte; Demonstrat. d. Umwandl. von Phenylhydrazin in Diazobenzol; sog. Benzilreact. (Mittheil. von R. Scholl)] 2 1803; Gesch. d. Diazoniumsalze 2 2013, nochmals zur Geschichte d. Diazoniumsalze 3 3633.

Bamberger, E., Büsdorf, H., u. Szolayski, B., Einw. von HCl u. HBr auf Nitrosoalphyle 1 210.

Bamberger, E., u. Müller, J., Einw. von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl 3 3546.

Bamberger, E., u. Stiegelmann, A., Einw. von Nitrosoarylen auf asymm. alkylirte Arylhydrazine 3 3554.

Bamberger, E., u. Tschirner, F., Oxydat. aromat. Basen 1 342; directe Umwandl. d. Anilins in Phenylhydroxylamin 2 1675; Dimethylanilinoxyd 2 1882; *o*-Aminodimethylanilin 2 1903.

Bauer, Eug., s. Haeussermann, C.

Baur-Thurgau, A., u. Bischler, A., Aldehyd-Moschus 3 3647.

Beck, K., s. Gattermann, L.

Behrend, R., Zwei Formen d. β-Aminocrotonsäureesters 1 544.

Benker, C., s. Paal, C.

Bethmann, F., *o*-Xylalphtalid 1 1104.

Betti, M., Methylenphenylhydrazon d. Camphers u. dess. desmotrope Formen 2 1995.

Bianchi, Al., s. Hanzlik, V.

Biltz, H., Triphenylvinylalkohol od. Triphenyläthanon 1 650.

Biltz, W., Aether. Oel aus Origanum majorana 1 995.

Bischler, A., s. Baur-Thurgau, A.

Bischoff, C. A., Studien üb. Verkett. XXXVI. Natriummethylat u. α-Bromfettsäureäthylester 2 1748; XXXVII. Natriumäthylat u. α-Bromfettsäureäthylester 2 1755; XXXVIII. Natrium-Propylat, sowie *i*-Propylat u. α-Bromfettsäureester 2 1761; XXXIX. Na-Verbb. d. isom. Butylalkohole u. α-Bromfettsäureester 2 1940; XL. α-Bromfettsäureester u. d. Na-Verbb. d. *i*-Amyl-, Oktyl- u. *i*-Capryl-Alkohols 2 1948; XLI. Charakteristik d. Verh. d. gesättigt. einwerthig. Alkohole gegenüb. d. α-Bromfettsäureäthylestern 2 1953.

Bistrzycki, A., u. Simonis, H., Synthese von Pyridazonderivaten 1 534.

Blank, O., u. Finkenbeiner, H., Quantitat. Bestimm. d. Formaldehyds mit H_2O_2 2 2141.

Blank, R., u. Samson, E., Bildungsweise d. Dicarbintetracarbonsäureesters 1 860.

Bleier, L., Bild. sec. Basen aus Aethylendiamin 2 1825.

Bloch, C., s. Werner, A.

Bloch, M., s. Fromm, E.

Blumenthal, F., u. Mayer, Paul, Abspalt. von Zucker aus Albumin 1 274.

du Bois, H., u. Liebknecht, O., Mol. Susceptibilität d. Salze seltener Erden 3 3344.

Borsche, W., Einw. von Diazobenzolchlorid auf alkal. Nitrosophenollsgg. 3 2935.

Brauner, B., Die Gase d. Argon-Helium-Typus u. d. period. System 1 708.

Bredt, J., u. Kershaw, J. B. C., Einw. von Salpetersäure auf Säuren d. Fettreihe, welche die *i*-Propylgruppe enthalten 3 3661.

Brickner, W., s. Wagner, G.

Broicher, J., s. Auwers, K.

Brühl, J. W., Constitut. d. Hydroxylamins 1 507; physikal. Eigg. einig. Campherarten u. verwandt. Körper 1 1223; Alkyldiazourethane (sogen. Nitrosoalkylurethane) 2 2177; Rolle d. Medien beim Lösungsvorgange 2 2326.

Buchka, K. v., Nekrolog auf G. Wolffhügel 1 299.

Buchner, Ed., *Δ¹-cyclo*-Heptencarbonsäure 1 705.

Buchner, Ed., u. Rapp, R., Alkoh. Gähr. ohne Hefezellen. VIII. 1 127, IX. 2 2086.

Bülow, C., Benzolazoacetessigester u. seine Derivate 1 197; [inact. b.-*p*-Nitranilinazo]-benzoylaceton u. seine Abkömml. 3 2637.

Bülow, C., u. Schlesinger, A., Darst. von *i*-Pyrazolderivaten aus [b. Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester 3 2830.

Buenzod, J., s. Graebe, C.

Bürkle, C., s. Goldschmidt, H.

Büsdorf, H., s. Bamberger, E.

Bullnheimer, Fr., u. Seitz, E., Kupferoxyd-Alkali-Tartrate u. Fehling'sche Lsg. 2 2347.

Bumcke, G., u. Wolffenstein, R., Cellulose 2 2493.

Burrows, H., s. Auwers, K.

Busch, M., *o-m*-Xylidin 1 1008; Einw. von Hydrazin auf Thiocarbanilid 3 2815; Triazine aus *o*-Aminoazoverbb. 3 2959.

Busch, M., u. Lingenbrink, E., Hydrazone von Dithiokohlensäureestern 3 2620.

C.

Camps, R., Synthese von α- u. γ-Oxychinolinen 3 3228.

Chattaway, F. D., u. Orton, K. J. P., Substituirte Stickstoffbromide u. ihre Bezieh. zur Bromsubstitut. in Aniliden u. Anilinen 3 3573.

Chattaway, F. D., Orton, K. J. P., u. Hurtley, W. H., Notizen üb. einige Anilide 3 3635.
Ciamician, G., u. Silber, P., Krystallin. Bestandth. d. Galangawurzel 1 861.
Clowes, G. H. A., u. Tollens, B., Analyt. Methode z. Nachweis. u. Bestimm. von Formaldehyd, sowohl in freiem Zustande, als auch in seinen Verbb. 3 2841.
Cohn, G., *o*-Aminophenetidin 2 2239.
Colman, J., s. Gabriel, S.
Conrad, H. E., s. Werner, A.
Conrad, M., Bild. von Olefindicarbonsäuren aus zweifach gebromt. monosubstituirten Acetessigestern 1 1005.
Conrad, M., u. Gast, R., γ-Cyan-α-dimethyl-acetessigester 1 137.
Conrad, M., u. Hock, K., Dimethyl-4,4-keto-3-pyrrolidon-5 u. dessen Derivate 1 1199; Einw. von *o*-Phenylendiamin auf α-Dimethyl-γ-bromacetessigester 1 1208.
Conzetti, A., s. Meyer, Rich.
Cremer, M., Glykogenbild. im Hefepresssaft 2 2062.

D.

Daecke, S., s. Auwers, K.
Dales, B., s. Avery, S.
Delbrück, M., Nekrolog auf M. M. Hayduck 3 2771.
Demeler, K., s. Fischer, O.
Dieckmann, W., Condensat. von Oxalester mit Estern d. Glutarsäurereihe 2 1930; Condensat. von Phtalsäureester mit Glutarsäureester 2 2227.
Diels, O., Cyanurverbb. 1 691; Identität d. Formoguanamins mit Diaminocyanurwasserstoff 1 1219.
Diepolder, E., Methyl-*o*-anisidin, Methyl-*o*-aminophenol und dessen Oxydationsprod. (*N*-Methyl-*o*-phenoxazin-*o*-chinon) 3 3514.
Dietz, R., Studien üb. Löslichk. d. Salze. II. Löslichk. d. Halogensalze d. Zinks u. Cadmiums 1 90.
Dimroth, O., Einw. von Quecksilberoxydsalzen auf aromat. Verbb. 1 758.
Doctor, G., s. Ladenburg, A.
Doebner, O., Nekrolog auf W. v. Miller 3 3756.
Drawert, A., Verbb. d. Chinazolinreihe (aus *o*-Aminophenyl-*m*-xylylketon) 1 1259.
Droste-Huelshoff, Alb. Frhr. v., s. Marckwald, W.
Duden, P., u. Pritzkow, W., Abkömml. d. Aminocamphers 2 1538.
Düring, Fr., s. Reverdin, Fr.

E.

Ebner, A., s. Auwers, K.
Eckhard, F., s. Reverdin, Fr.
Edinger, A., Molekulargrösse d. Digitogenins u. seiner Abbauprodd. 1 339.
Eggers, F., s. Gattermann, L.
Ehrlich, P., u. Sachs, Fr., Condensat. von aromat. Nitrosoverbb. mit Methylenderivaten 2 2311.
Ellery, E., s. Gattermann, L.
Ellinger, A., Constitut. d. Lysins 3 3542.
Emilewicz, T., u. Kostanecki, St. v., Aethoxy-3-piperonalcumaranon 1 309.
Emilewicz, T., Kostanecki, St. v. u. Tambor, J., Synthese d. Chrysins 2 2448.
Emmerling, O., Sorbosebacterium 1 541; Verb. von Glycerinaldehyd u. Dioxyaceton gg. Hefe 1 542; Spaltpilzgährungen 2 1915; Versuche zur Darst. einer γ,δ-Diaminovaleriansäure 3 2682.
Engler, A., s. Hantzsch, A.
Erdmann, E., Const. u. Verhalt. d. »Isatosäure« 2 2159.
Erdmann, E. u. H., Neroli-Oel 1 1213.
Erdmann, H., Naphtalintrisulfosäure-1,3,5 3 3186; Aepfelsäure aus

Hippophaë rhamnoides 3 3351; γ-Oxycarbostyril aus Anthranilsäure 3 3570; s. a. Erdmann, E.

Erggelet, R. Frhr. v., s. Auwers, K.

Erlenmeyer jun. E., Entsteh. eines Oxolactons bei der Condensat. von Benzaldehyd u. Brenztraubensäure 2 1450; Trenn. d. *i*-Diphenyloxäthylamins in opt.-act. Componenten 2 2377.

Erlenmeyer jun. E., u. Moebes, A., Stereoisom. Phenylbrommilchsäuren 2 2375.

Errera, G., Untersuch. üb. gemischt. Methenylverbb. I. Einw. von Aethoxymethylenacetessigester auf Acetondicarbonsäureester 3 2776; II. Einw. von Aethoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester 3 2792.

Eyme, A., s. Traube, W.

F.

Faber, O. v., u. Tollens, B., Oxycellulose 3 2589.

Fahrenhorst, J., s. Posner, Th.

Fanto, E., s. Klages, A.

Farmer, R. C., u. Hantzsch, A., Constitut. d. sog. Oxyazokörper 3 3089; α-Oximinoketone u. Chinonoxime als Pseudosäuren 3 3101.

Feist, F., u. Molz, W., Synthese einig. Furfuranderivate 2 1766.

Fenner G., u. Tafel, J., Abnorm zus.-gesetzte Goldchloriddoppelsalze organ. Basen 3 3220.

Feuerstein, W., u. Kostanecki, St. v., Piperonalcumaranon 1 315; Brasilin 1 1024.

Fichter, Fr., u. Katz, E., Aether. Oel d. Pappelknospen 3 3183.

Fichter, Fr., u. Krafft, A., Vinylessigsäure 3 2799.

Filatoff, P., s. Kehrmann, F.

Finkenbeiner, H., s. Blank, O.

Fischer, A., u. Schaar-Rosenberg, F., Beizenfarbstoffe aus Amino-5-salicylsäure 1 81.

Fischer, E., Nekrolog auf Wilh. Merck 1 147; vermischte Beobachtungen in d. Puringruppe 1 267; Synthesen in d. Puringruppe 1 435; Spalt. einig. racem. Aminosäuren in d. opt.-act. Componenten 2 2451, 3 3638; Nekrolog auf F. Tiemann 3 3239; Spalt. racem. Verbb. in d. activen Componenten (Bemerk. zu einer Abhandl. von Marckwald u. Mc Kenzie) 3 3617.

Fischer, E., u. Ach, Fr., Dimethyl-1,9-harnsäure u. Trimethyl-1,7,9-harnsäure 1 250; Isom. der Methylharnsäuren 3 2721.

Fischer, O., Einw. von Formaldehyd auf *o*-Diamine. II. 1 245; Einw. von alkoh. Salzsäure auf Nitrosophenylglycin 1 247; Einw. von PCl_5 auf *N*-Alkyl-Pyridone u. -Chinolone II. 1 1297; Benzimidazoldicarbonsäure 1 1312.

Fischer, O., u. Demeler, K., Einw. von PCl_5 auf *N*-Alkyl-Pyridone u. -Chinolone. III. 1 1307.

Fleischer, Fr., Digitoflavon, ein neuer Körper aus d. Digitalis purpurea 1 1184.

Fleissner, F., s. Lippmann, Ed.

Freund, M., Untersuch. üb. d. Thebaïn. II. (mit Holthof, C.), Thebenin u. seine Derivate: Morphothebaïn; Dihydrothebaïn 1 168.

Freund, M., u. Schwarz, H. P., Cevadin 1 800.

Friedländer, P., Darst. von Ketocumaran u. analog. Verbb. 2 1867; Umlager. von Dinitro-1,8- u. -1,5-Naphtalin in Nitroso-nitro-naphtole 3 3528.

Friedland, L., s. Meyer, Rich.

Friemehlt, P., s. Scholtz, M.

Fritz, S., s. Gattermann, L.

Fromm, E., Gesch. d. Thioacetaldehyde 3 2650.

Fromm, E., u. Bloch, M., Umwandl. von Dithiocarbaminsäureestern, R.NH.CS.SR', in Ester d. Iminodithiokohlensäure, R.N:C(SR')$_2$ 2 2212.

Fromm, E., u. Philippe, E., Dithiobiurete 1 835.

Funk, R., Studien üb. d. Löslichk. d. Salze. III. Löslichk. einiger Metallnitrate 1 96.

G.

Gabriel, S., u. Colman, J., Synthese d. Pyridazins u. seiner Derivate 1 395; Pyrimidin 2 1525; Abkömml. d. Methyl-4-pyrimidins 3 2921.

Gabriel, S., u. Maass, Th. A., ε-Aminocapronsäure 1 1266.

Gadamer, J., Aether. Oele u. Glucoside einig. Kressenarten 2 2335.

Gaess, Fr., Darstell. u. Eigenschaften einer Oxynaphtochinonsulfosäure aus Naphtolgelb S u. d. dabei entsteh. Zwischenprodd. 1 231.

Garzarolli-Thurnlackh, K., Bild. d. α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren 2 2274; Einw. von Säurechloriden auf Benzylidenanilin 2 2277.

Gast R., s. Conrad, M.

Gattermann, L., Synthese aromat. Carbonsäuren 1 1116; Thiofluorescein u. einig. Derivate d. Phtaleine 1 1127; Ersatz d. Diazogruppe dch. d. Sulfinsäurerest 1 1136.

Gattermann, L., u. Eggers, F., Synthese d. Asarons 1 289.

Gattermann, L., u. Ellery, E., Silicomesoxalsäure 1 1114.

Gattermann, L., Fritz, S., u. Beck, K., Homologe Kohlenwasserstoffe d. Mesitylenreihe u. Derivate ders. 1 1122.

Gattermann, L., u. Horlacher, Th. v., Synthese von Oxyaldehyden d. Naphtalinreihe 1 284.

Gattermann, L., u. Köbner, M., Synthese von Oxyaldehyden d. Benzolreihe 1 278; Synthese d. Daphnetins u. Aesculetins 1 287.

Geese, W., s. Nietzki, R.

Gley, R., s. Harries, C.

Göttig, Chr., Bedeut. d. Chloralkalien bei d. Absorpt. d. Phosphorwasserstoffs und ein hierauf basirt. Reinigungsverf. für rohes Acetylen 2 1879.

Goldschmidt, H., u. Bürkle, E., Dynam. Untersuch. üb. Bild. d. Azofarbstoffe. III. 1 355.

Goldschmidt, H., u. Oslan, L., Acetessigester (Verseifungsgeschw., Leitfähigk., Constitut. 3 3390).

Gordin, H. M., Alkalimetr. Methode, salzbild. Alkaloïde unt. Anwend. von Phenolphtalein als Indicator zu bestimm. 3 2871.

Gottlieb, J., Propiophenon-*o* carbonsäure u. Methyl-benzyl-keton-*o*-carbonsäure 1 958.

Graebe, C., Imine d. Benzophenons u. Constitut. d. Auramins 2 1678; Umlager. von 1,8- u. 1,5-Dinitronaphtalin in Nitrosonitronaphtole 3 2876.

Graebe, C., u. Buenzod, J., Anilinsalze d. Phtalsäuren 2 1991.

Graebe, C., u. Keller, F., *o*-Derivate d. Benzophenonphenylimins 2 1683.

Graebe, C., u. Röder, P., Oxim u. Phenylhydrazon d. Xanthons 2 1688.

Green, A. G., Orthochinoïde Structur von Safranin-, Oxazin- u. Thiazin-Farbstoffen 3 3155.

Groll, Fr., s. Verwer, H.

Grosch, E., o-Chlorphenylsenföl 1 1088.

Gross, R., s. Meyer, Rich.

Guichard, Fr., Chlorphosphine d. aliphat. Reihe 2 1572.

Guinchard, J., Farbige Salze aus Violursäure u. and. ringförm. Oximinoketonen 2 1723; Derivate d. Succinylobernsteinsäureesters 2 1742.

Gurewitsch, A., Einw. d. *tert.*-Butylchlorids auf d. zweiatom. Phenole bei Ggw. von $FeCl_3$ 2 2424.
Guthzeit, M., Ammoniumsalz d. Dioxy-2,6-nicotinsäureesters 1 779.

H.

Haertel, F., s. Paal, C.
Haeussermann, C., u. Bauer, Eug., Tert. aromat. Amine (Einw. von N_2O_3 auf —) 2 1912.
Haga, T., s. Harries, C.
Hampe, W., s. Auwers, K.
Hanschke, G., Chinazolinverbb. 2 2021.
Hantzsch, A., Constitutionsbestimm. von Körpern mit labilen Atomgruppen 1 575; Berichtigg. üb. Diazokörper 2 1717; Einw. von Zinkäthyl auf sog. Nitramine u. *i*-Nitramine 2 1722; Charakteristik von schwachen Säuren u. Pseudosäuren 3 3066; normale Diazoverbb. als »Pseudodiazoniumverbb.« 3 3132; Nitrosoalkylurethane 3 3148; s. a. Farmer, R. C.
Hantzsch, A., u. Kalb, M., Pseudoammoniumbasen 3 3109.
Hantzsch, A., u. Kissel, H., Derivate von Nitrosäuren u. Reactt. d. Nitrokörper 3 3137.
Hantzsch, A., u. Osswald, G., Cyanoform 1 641.
Hantzsch, A., u. Rinkenberger, A., Nitroform 1 628.
Hantzsch, A., u. Schümann, M., Z. Kenntniss d. Diazotirungsprocesses 2 1691.
Hantzsch, A., Schümann, M., u. Engler, A., *anti*-Diazohydrate u. prim. Nitrosamine 2 1703.
Hantzsch, A., u. Veit, A., *i*-Nitrosokörper 1 607.
Hanzlik, V., u. Bianchi, Al., Derivate d. *p*-Tolylaldehyds 1 1285, 2 2282.
Harries, C., Reactt. d. ungesättigt. Ketone 1 1315; Verh. von Mesityloxyd geg. Na-Bisulfit 1 1326.
Harries, C., u. Gley, R., Stereoisom. Mesityloxime 1 1330.
Harries, C., u. Haga, T., Beiträge zur Stereochemie N-haltig. Verbb. (Diaminopentane aus Acetylacetondioxim) 1 1191.
Harries, C., u. Kaiser, F., Reduct. α,β-ungesättigt. Ketone 1 1320; Verh. von Mesityloxyd gg. Semicarbazid 1 1338.
Harries, C., u. Matfus, L., Oxaminooxime einig. Cyclohexenone 1 1340; Constitut. d. Campherphorons 1 1343.
Harries, C., u. Mayrhofer, F., Oxaminocarvoxim u. seine Ueberf. in Dihydrocarvyldiamin 1 1345.
Harries, C., u. Roeder, G., Pulegon u. *i*-Pulegon 3 3357.
Hauser, O., s. Vanino, L.
Hellsing, G., Chrysean 2 1497.
Henrich, F., Negat. Natur ungesättigt. Atomgruppen 1 668; Constitut. d. Mononitrosoorcins 3 3419.
Henriques, R., u. Künne, H., Oleodistearin u. d. Jodzahl 1 873.
Henry, L., Beobacht. üb. d. Nitroaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . NO_2$, 1 865.
Hentschel, W., Schädlichk. d. Chlorstickstoff-Dämpfe 2 1878.
Henze, M., Versuche zur Darst. d. Phenylindoxyls 3 3055.
Herberger, Th., s. Werner, A.
Herstein, F., u. Kostanecki, St. v., Methoxy-4'-benzalcumaranon 1 318.
Herzig, J., Nekrolog auf H. Weidel 3 3745.
Herzig, J., u. Wenzel, F., Carbonsäureester d. Phloroglucine 3 3541.
Hess, A., Derivate d. Picolins 2 1985.
Hesse, A., Aether. Jasminblüthenöl III. 3 2611.
Hesse, A., u. Müller, Fr., Aether. Jasminblüthenöl I. 1 565, II. 1 765.

Heusler, Fr., u. Schieffer, H., Darst. von Homophtalsäure u. β-Hydrindon aus d. Inden d. Steinkohlentheers 1 28.
Hill, H. B., Darst. u. Reduct. d. Dehydroschleimsäure 1 1221.
Hirn, T., Synthese d. Picens 3 3341.
Hjelt, Edv., *i*-Butyl-bernsteinsäure 1 529.
Hock, K., s. Conrad, M.
Hoff, J. H. van't, u. Müller, W., Racem. Umwandl. d. K-Racemats 1 857.
Hofmann, K. A., Substitut. von Alkohol u. Essigsäure dch. Quecksilber 1 870.
Hohenemser, W., u. Wolffenstein, R., Stereochemie d. Piperidinreihe 2 2520.
Holthof, C., s. Freund, M.
Horlacher, Th. v., s. Gattermann, L.
Howard, C. C., u. Marckwald, W., Trimethylenimin 2 2031; Constitut. d. Vinylamins 2 2036; Bistrimethylendiimin 2 2038.
Hugershoff, A., Beobacht. bei d. Darst. aromat. Thioharnstoffe 2 2245; Acylderivate d. aromat. Thioharnstoffe, Isomerie u. Constitut. ders. 3 3649.
Hurtley, W. H., s. Chattaway, F. D.
Huth, F., α, α, α', α'-Tetramethyldipyridyl u. d. zugehörige Tetracarbonsäure 2 2209.
Hyde, E., *p*-Nitrophenylhydrazin 2 1810.

I.

Idzkowska, M., s. Kehrmann, F.
Igler, P., s. Kehrer, E. A.
Ilosvay v. Nagy Ilosva, L., Bereit. ammoniakal. Cuprolsgg. mit Hydroxylamin zum Nachweis d. Acetylens 3 2697.
Itzig, H., s. Rosenheim, A.

J.

Jänecke, E., Aminodiäthylketon u. Aminodiäthylcarbinol 1 1095.
Jagelki, W., Camphenilon 2 1498.
Jannasch, P., u. Rathgen, A., Einw. von Aether u. $AlCl_3$ auf aromat. Verbb. 2 2391.
Jannasch, P., u. Weber, H., Aufschliess. d. Silicate (Disthen u. Topas) dch. Borsäureanhydrid 2 1670.
Johnson, T. B., s. Wheeler, H. L.

K.

Kahlbaum, G. W. A., Neuer (hahnloser) Scheidetrichter 1 509.
Kaiser, F., s. Harries, C.
Kalb, M., s. Hantzsch, A.
Katz, E., s. Fichter, Fr.
Kehrer, E. A., u. Igler, P., Einfach. Verf. zur Darst. einbas. 4, 7-Diketonsäuren, $R.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$, 1 1176.
Kehrmann, F., Constitut. d. Oxazinfarbstoffe u. vierwerth. Sauerstoff 3 2601.
Kehrmann, F., u. Aebi, W., Einw. von Aminen auf d. Salze d. Acetamino-9-phenyl-*i*-naphtophenazoniums 1 932.
Kehrmann, F., u. Filatoff, P., 8. u. 9. Isom. d. Rosindulins 3 2627.
Kehrmann, F., u. Idzkowska, M., Nitrochinon 1 1065.
Kehrmann, F., u. Kikino, Z., Nitro- u. Amino-Flavinduline 3 2633.
Kehrmann, F., u. Ravinson, M., 7. Isomeres d. Rosindulins (Amino-7-phenyl-*i*-naphtophenazoniumchlorid) 1 927.
Kehrmann, F., u. Sutherst, W. F., Naphtinduline u. Naphtazoniumverbb. 1 939.
Kehrmann, F., u. Woulfson, M., Constitut. d. Azoniumverb. aus Benzil u. *o*-Aminodiphenylamin 1 1042.
Keller, E., u. Kostanecki, St. v., Oxy-4'-α-naphtoflavon 1 1034.
Keller, F., s. Graebe, C.

Kershaw, J. B. C., s. Bredt, J.
Kikine, Z., s. Kehrmann, F.
Kiliani, H., Digitoxin u. seine Spaltungsprodd. 2 2196.
Kiliani, H., u. Windaus, A., Digitogenin u. seine Derivate 2 2201.
Kipping, J. S., u. Pope, W. J., Erkenn. von Racemkörpern 2 2225.
Kissel, H., s. Hantzsch, A., u. Ley, H.
Klages, A., Dihydroanethol 2 1436; Umlager. in d. Reihe d. Carvons 2 1516; Abspaltbark. von Substituenten aus d. Benzolkern. 1. s. u. — u. Lickroth, G.; Pulegon u. Methyl-*cyclo*-hexanon 3 2564.
Klages, A., u. Fanto, E., Diphenyl-1,1-buten-1-on-3 2 1433.
Klages, A., u. Kraith, A., Untersuch. in d. Carvon-Reihe 3 2550.
Klages, A., u. Lickroth, G., Abspaltbark. von Substituenten aus d. Benzolkern; Verb. d. Ketonrestes u. d. Carboxylgruppe 2 1549.
Klason, P., Nekrolog auf L. F. Nilson 2 1643.
Klinger, H., Gesch. d. Thioacetaldehyde 2 2194.
Klopfer, V., s. Möhlau, R.
Knoevenagel, E., Zwei Formen d. β-Aminocrotonsäureesters 1 853.
Knoevenagel, E., u. Reinecke, E., Polymerisir. hydroaromat. Ketone 1 418.
Knorr, Ed., s. Knorr, L.
Knorr, L., Einfl. d. Wassers auf d. Addit. d. Aethylenoxyds an Ammoniak u. Amine 1 729; Aufspalt. d. Phenmorpholins dch. erschöpf. Methylir. 1 732; Zerleg. d. Naphtalanmorpholins dch. erschöpf. Methylir., Constitut. d. Morphins 1 742.
Knorr, L., u. Knorr, Ed., Synthese von Propandiolaminen dch. Einw. von NH_3 u. Aminbasen auf d. Glycid 1 750.
Knorr, L., u. Matthes, H., Zerleg. d. Morpholins dch. erschöpf. Methylir. 1 786.
Knorre, G. v., u. Arndt, K., Gasanalyt. Bestimm. d. Stickoxyds 2 2186.
Köbner, M., s. Gattermann, L.
Köhler, E., s. Michaelis, A.
König, A., u. Reissert, A., Synthese von Indazolonen u. Phentriazinen 1 782 (vgl. 1 1161).
Koenigs, W., Condensationsprodd. d. Formaldehyds mit Chinaldin 1 228; Einw. von Aldehyden auf solche Chinolinderivate, welche eine Methyl- od. Methylen-Gruppe in α- od. γ-Stell. enthalt. 3 3599.
Koenigs, W., u. Lossow, E., *ana*-Nitro- u. *ana*-Amino-Cinchoninsäure 1 717.
Kohlmann, M., s. Vorländer, D.
Komppa, G., β,β-Dimethylglutarsäure (Darst. aus Dimethyldihydroresorcin) 2 1421.
Kostanecki, St. v., s. a. Alperin, D., Emilewicz, T., Feuerstein, W., Herstein, F., Keller, E.
Kostanecki, St. v., Levy, R., u. Tambor, J., Synthese d. Oxy-2-flavons 1 326.
Kostanecki, St. v., u. Oderfeld, S., Dioxy-2,4'-flavon 2 1926.
Kostanecki, St. v., u. Osius, F. W., Dioxy-3,4'-flavon 1 321.
Kostanecki, St. v., u. Rożycki, A., Alkyläther d. Trioxy-3,3',4'-benzalcumaranons 2 2257.
Kostanecki, St. v., u. Salis, R. v., Dioxy-3,2'-flavon 1 1030.
Kostanecki, St. v., u. Tambor, J., Die sechs isom. Monooxybenzalacetophenone (Monooxychalkone) 2 1921; Versuche zur Synthese von Chrysinderivaten 2 2260.
Krämer, G., u. Spilker, A., Wachs d. Bacillariaceen u. sein Zusammenhang mit d. Erdöl 3 2940; Notiz üb. Harzöl 3 3614.
Krafft, A., s. Fichter, Fr.

Krafft, F., Sieden wss. colloid. Salzlsgg. 2 1584; Krystallisationsbedingg. colloid. Salzlsgg. 2 1596; colloid. Salze als Membranbildner b. Färbeprocess 2 1608; Vacuumdestillat. u. einige Regelmässigkk., welch. d. in luftleeren Räumen erzeugt. Flüssigkk. u. Dämpfe gehorchen 2 1623.
Kraith, A., s. Klages, A.
Krause, M., Derivate d. *m*-Oxybenzaldehyds u. deren Umwandlungsprodd. 1 122; Oxyazokörper 1 124.
Kriewitz, O., Addit. von Formaldehyd an einige Terpene 1 57.
Krügel, C., s. Ladenburg, A.
Krüger, M., Abbau d. Caffeïns im Organismus: d. Hundes 3 2818; d. Kaninchens 3 3336.
Krüger, M., u. Schmidt, P., Verh. von Theobromin, Paraxanthin u. Methyl-3-xanthin im Organismus 3 2677.
Kühling, O., Reduct. d. Tolualloxazins 2 1650.
Künne, H., s. Henriques, R.
Küster, W., Blut- u. Gallen-Farbstoff 1 677.
Kursanoff, N., Einw. von Zinkmethyl u. Zinkäthyl auf Chlorhexanaphten 3 2972.
Kym, O., Amidirte α-Phenyl-benzoxazolderivate 2 1427; amidirte α-Phenyl-benzimidazolderivate 2 2178; amidirte α-Phenyl-benzthiazolderivate 3 3532; Einw. von Dinitrochlorbenzol auf K-Benzoat u. Acetamid 3 3539.

L.

Labhardt, H., s. Rupe, H.
Labhardt, H., u. Zembrzuski, K. v., Unsymm. disubstituirte Hydrazine 3 3060.
Lachman, A., Existenz d. Triäthylaminoxyds 1 27.
Ladenburg, A., Einw. von Aethylenjodür auf Pyridin 1 42; Dichte u. Mol.-Gew. d. Ozons 1 221; Erkenn. von Racemkörpern 1 864; 2 1822; Nekrolog auf Ch. Friedel 3 3721.
Ladenburg, A., u. Doctor, G., Umwandlungstemp. d. neutral. traubens. Strychnins 1 50.
Ladenburg, A., u. Krügel, C., Spec. Gew. d. flüss. Luft u. einig. and. flüss. Gase 1 46; spec. Gew. einig. verflüssigt. Gase 2 1415; Mess. tiefer Temperaturen 2 1818.
Landolt, H., Nekrolog auf: H. W. Vogel 1 1, C. Clemm 1 429, W. v. Miller 1 659, L. Frhr. v. Babo 1 1163, Ch. Friedel 1 1165; H. Weidel 2 1647, R. W. Bunsen 3 2585, A. Andreocci 3 2545.
Lanser, Th., Darst. v. Dibromindon aus α-Dibromzimmtsäure 2 2477; neue Darstellungsweise d. Triphenyltrimesinsäure 2 2478.
Lassar-Cohn, Oxydationsprodd. d. Cholalsäure 1 683.
Lehmann, E., s. Traube, W.
Lepeschkin, N., Linksdreh. d. Rechtsweinsäure in concc. wss. Legg. 1 1180.
Levy, R., s. Kostanecki, St. v.
Lewin, L., React. d. Acroleïns u. einig. and. Aldehyde (Farbreact. mit Nitroprussidnatrium + Piperidin od. Dimethylamin) 3 3388.
Ley, H., u. Kissel, H., Chemie d. Quecksilbers (Leitfähigkeitsbestimm. von Hg-Verbb.) 2 1357.
Liekroth, G., s. Klages, A.
Liebermann, C., Farbreactt. von Indonen u. Chinonen mit Malonsäurederivaten. II. 1 260; React. d. Malonestergruppe gg. halogenirte Chinone u. Indone. III. 1 916; Nekrolog auf: C. Scheibler 1 981, E. Frankland 3 2540, A. Scheurer-Kestner 3 2544.
Liebermann, C., u. Schlossberg, S., Ueb. Meldola u. Hughes' Perinaphtochinon u. Monobromindon 1

546; üb. Moldola u. Hughes' Bromindonderivate 2 2095.
Liebig, H. v., Condensat. von Benzil u. Benzoïn mit Resorcin 2 2382.
Liebknecht, O., s. du Bois, H.
Linck, G., D. heteromorphen (allotropen) Modificatt. d. Phosphors u. Arsens, sowie d. Einfach-Schwefeleisens 1 881.
Linde, C., Gesch. d. Maschinen für d. Herstell. flüss. Luft 1 925.
Lingenbrink, E., s. Busch, M.
Lippmann, E., u. Fleissner, F. Ketone d. Anthracens 2 2249.
Lippmann, E. O. v., Vork. von Cholesterin in Prodd. d. Rübenzuckerfabricat. 1 1210; *d*-Trioxyglutarsäure 1 1213.
Lohse, O., Asbestfilter 2 2142.
Lordkipanidze, S., s. Melikoff, P.
Lorenz, H., s. Traube, W.
Lossow, E, s. Koenigs, W.
Lucas, A., Nitroacetophenon u. Nitroaceton 1 600; Nitroaceton 3 3179.

M.

Maas, Th., s. Auwers, K.
Maafs, Th. A., s. Gabriel, S.
Manthey, W., Bromtruxon aus α-Bromallozimmtsäure 2 2475.
Marchlewski, L., u. Radcliffe, L. G., Isatin (Einw. von *p*-Aethoxy-*o*-phenylendiamin auf —) 2 1869.
Marckwald, W., Stereoisom. Thiosemicarbazide. II. 1 1081; Ag-Salze d. *d*-, *l*- u. *dl*-Methyläthylessigsäure u. Synthese d. *d*-Valeriansäure 1 1089; Stereochemie d. Stickstoffs 3 3508; Verh. d. Sulfamide prim. Amine geg. Alkali 3 3512; s. a. Howard, C. C.
Marckwald, W., u. Axelrod, S., Opt.-act. α-Methyläpfelsäure (Methyl-2-butanol-2-disäure) 1 712.
Marckwald, W., u. Droste-Huelshoff, Alb. Frhr. v., Methyl-äthyl-propyl-*i*-butyl-ammoniumbase 1 560.
Marckwald, W., u. McKenzie, A., Principiell neue Methode zur Spalt. racem. Verbb. in d. act. Bestandtheile 2 2130.
Marcusc, A., u. Wolffenstein, R., Stereochemie d. Piperidinreihe 2 2525.
Markownikoff, W., Einw. von Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure auf versch. Grenzkohlenwasserstoffe 2 1441; quatern. Paraffine CR_4 2 1445.
Matfus, I., s. Harries, C.
Matthes, H., s. Knorr, L.
Mayer, Paul, s. Blumenthal, F.
Mayrhofer, F., s. Harries, C.
McCay, Le Roy W., Sulfoxyarsensäuren 2 2471.
Mc Kee, R. H., s. Stieglitz, J.
Mc Kenzie, A., s. Marckwald, W.
Meiser, W., Derivate d. *cyclo*-Pentans u. Dipentamethonyls 2 2049.
Meissel, N., Synthesen einig. organ. Verbb. mittels $FeCl_3$ 2 2419.
Meldola, R., Ueb. d. Naphtochinon aus Dibrom-α-naphtol 1 868.
Melikoff, P., u. Lordkipanidze, S., Fluorhyperborate 3 3349, 3510.
Meyer, Rich., Nekrolog auf Max Müller 1 4.
Meyer, Rich., u. Conzetti, A., Derivate d. Diphenylmethans 2 2103.
Meyer, Rich., u. Friedland, L., Fluoran 2 2108.
Meyer, Rich., u. Gross, R., Benzoflavine 2 2352.
Meyer, Rich., u. Sundmacher, W., *m*-Aminophenol 2 2112.
Michaelis, A., u. Koehler, E., Neue Reihe von Betaïnen (aus Triarylphosphinen u. Monohalogenketonen) 2 1566.
Michaelis, A., u. Pitsch, M., Verh. d. Phosphors gg. wss.-alkoh. Alkali 1 337.
Michaelis, A., u. Pasternack, R., Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol u. Derivate 2 2398.
Minovici, S., Condensat. d. Cyan-

hydrine d. Benz- u. Anis-Aldehyds 2 2206.
Moebes, A., s. Erlenmeyer jun., E.
Möhlau, R., u. Klopfer, V., Condensat. von Benzhydrolen mit Parachinonen u. *p*-chinoïd. Verbb. 2 2146.
Molz, W., s. Feist, F.
Moritz, C., u. Wolffenstein, R., Einw. von K-Persulfat: auf aromat. Kohlenwasserstoffe 1 432; auf Alkylgruppen 2 2531.
Müller, Fr., s. Hesse, A.
Müller, Jens, s. Bamberger, E.
Müller, Wolf, s. van't Hoff, J. H.
Muthmann, W., u. Stützel, L., Spectralanalyse von Neodym u. Praseodym 3 2653; Darst. d. Schwefel-, Chlor- u. Brom-Verbb. d. Ceritmetalle 3 3413.

N.

Naumann, A., Reactt. in nichtwässrig. Lösungsmitteln 1 999.
Nencki, M., Organ. Synthesen mittels $FeCl_3$ 2 2414.
Neuberg, C., Erkenn. u. Bestimm. d. Formaldehyds 2 1961; Verb. d. Glucuronsäure mit *p*-Bromphenylhydrazin 2 2395; Reinig. d. Osazone u. Bestimm. ihrer opt. Drehungsricht. 3 3384; s. a. Wohl, A.
Niementowski, St. v., Neue Arten d. Anhydroverbb. 2 1456.
Nietzki, R., u. Geese, W., Oxydationsprodd. d. Dichinoyltetroxims 1 505.
Noyes, W. A., Camphersäure; Synthese d. Dimethylcyancarboxäthyl-*cyclo*-pentanons 2 2238, 2534.

O.

Oderfeld, S., s. Kostanecki, St. v.
Ollendorf, H., s. Ruff, O.
Oppenheimer, C., Quantitat. Fäll. von Aceton mit Quecksilberoxydsulfat 1 986.
Orton, K. J. P., s. Chattaway, F. D.
Osius, F. W., s. Kostanecki, St. v.
Oslan, L., s. Goldschmidt, H.
Osswald, G., s. Hantzsch, A.

P.

Paal, C., u. Apitzsch, H., Nitrosacylamine 1 78.
Paal, C., u. Benker, C., Sterische Hinder. chem. Reactt. I. *p*-Nitrobenzylbasen 1 1251.
Paal, C., u. Härtel, F., Sterische Hinder. chem. Reactt. II. *o*-Oxybenzylbasen 2 2057.
Paal, C., u. Steru, H., Ueb. zwei isom. Chlordiphenacyle 1 530; Joddiphenacyl 1 532.
Palmaer, W., App. zum Reinig. von Quecksilber 2 1391; einf. Schutz f. eingeschmolz. Platindrähte 3 2570.
Palomaa, H., Darst. d. Aethyldichloramins 3 3343.
Pasternack, R., s. Michaelis, A.
Paul, V., Aethyl-1-phtalazin u. einig. Abkömmll. d. Phtalazons 2 2014.
Pauly, H., Notiz üb. cycl. Acetonbasen 2 2244.
Pauly, H., u. Rossbach, J., Bild. von Pyrrolin- u. Pyrrolidin-Derivaten aus Triacetonamin 2 2000.
Pawlewski, Br., Bestimm. d. Löslichk. bei versch. Tempp. 1 1040; Ueberf. von Phenylcarbylamin u. Phenylsenföl in Acetanilid 2 1425.
Pechmann, H. v., Condensationsprod. d. Glutaconsäure 2 2301; Studien üb. Cumarine. I. Verb. d. Aminophenole gg. Acetessigester 3 3681.
Pechmann, H. v., u. Schaal, M., Studien über Cumarine. II. *p*-Dimethylamino-β-methylcumarin u. Homologe 3 3690.
Pechmann, H. v., u. Schwarz, O., Studien üb. Cumarine. III. *p*-Amino-β-methylcumarin 3 3696; IV. Einw.

von *m*-Aminophenol auf Acetessigester 3 3699.
Pechmann, H. v., u. Seel, E., Addit. von Diazomethan an Chinone 2 2292.
Peter, A. H., Darst. gemischt. Aether 2 1418.
Petrenko-Kritschenko, P., Tetrahydropyronverbb. II. 1 809.
Petrenko-Kritschenko, P., u. Rosenzweig, S., Hydroxylaminderivate d. Tetrahydropyronverbb. 2 1744.
Philippe, E., s. Fromm, E.
Pinnow, J., Darst. tert. Aniline u. tetraalkylirt. aromat. Diamine 2 1401; Darst. d. *a*-Dinitrodimethylanilins (bezw. *o*-Nitro- u. *o*-Amino-Dimethylanilins) 2 1666.
Pinnow, J., u. Saemann, C., Oxydat. von Halogenalkylaten d. Benzimidazole 2 2181.
Pinnow, J., u. Wiskott, F., Substant. Azofarbstoffe d. Benzimidazolreihe 1 898.
Pitsch, M., s. Michaelis, A.
Pope, W. J., s. Kipping, J. S.
Posner, Th., Disulfone. I. N-haltige Derivate d. Sulfonals 1 1239; III. Mercaptole und Disulfone d. Ketosäuren u. d. aus denselb. entsteh., ungesätt., schwefelhalt. Säuren 3 2801.
Posner, Th., u. Fahrenhorst, J., Disulfone. II. Aminosulfonal u. Derivate, sowie Homologe dess. 3 2749.
Pritzkow, W., s. Duden, P.
Pschorr, R., u. Sumuleanu, C., *o*-Nitrovanillin 3 3405.
Pschorr, R., u. Wolfes, O., Umlager. von *o*-Amino- u. *o*-Nitro-Zimmtsäurenitrilen 3 3399.

R.

Rabe, P., Drei Fälle von Desmotropie (Aethyliden- u. Benzyliden-Bis-Acetessigester, Additionsprod. aus Carvon, Acetessigester u. HCl) 1 84.
Radcliffe, L. G., s. Marchlewski, L.
Rapp, R., s. Buchner, Ed.
Raschig, F., Hydroxylamin (Einw. von SO_2) 1 394.
Rathjen, A., s. Jannasch, P.
Ravinson, M., s. Kehrmann, F.
Reinecke, E., s. Knoevenagel, E.
Reissert, A., Berichtig. (bezgl. d. Diphenylamin-*o*-carbonsäure von Koenig u. Reissert, B. 32, 790) 1 1161; s. a. König, A.
Reverdin, Fr., u. Düring, Fr., Chlor-, Brom- u. Nitro-Phenetidine u. einige daraus hergestellte Farbstoffe 1 152.
Reverdin, Fr., u. Eckhard, F., Chloranisidine u. *m*-Chloranisol 3 2622.
Richter, W., s. Auwers, K.
Rimbach, E., Spalt. u. Eigg. d. Mandelsäure 2 2385.
Rinkenberger, A., s. Hantzsch, A.
Roeder, G., s. Harries, C.
Roeder, P., s. Graebe, C.
Roozeboom, H. W. Bakhuis, Löslichk. u. Schmelzpunkt als Kriteria f. racem. Verbb., pseudoracem. Mischkrystalle u. inact. Conglomerate 1 537; Erkenn. von Racemkörpern in festem u. flüssig. Zustande 2 2172.
Rosenheim, A., Neuer Aspirator 2 1831.
Rosenheim, A., u. Itzig, H., Complexe Salze d. Weinsäure u. Aepfelsäure u. ihr spec. Drehungsvermög. I. 3 3424.
Rosenzweig, S., s. Petrenko-Kritschenko, P.
Roser, W., Bemerk. üb. Narcotin 3 2974.
Rossbach, J., s. Pauly, H.
Rózycki, A., s. Kostanecki, St. v.
Rózycki, L., *tert.*-Dibutylpyrogallol 2 2428.

Ruff, O., *d*- u. *r*-Arabinose 1 550; Oxygluconsäure 2 2269; Darst. d. einbas. Säuren d. Zuckergruppe 2 2273; *d*-Erythrose 3 3672.
Ruff, O., u. Ollendorff, G., Verf. zur Reindarst. u. Trenn. von Zuckern 3 3234.
Rupe, H., u. Labhardt, H., Unsymm. Phenylhydrazinderivate. V. Phenylhydrazinzimteisensäureester 1 10.

S.

Sachs, A., Mit Hülfe d. Methylacetessigesters dargest. Pyridinderivate 1 61.
Sachs, Fr., s. Ehrlich, P.
Saemann, C., s. Pinnow, J.
Salis, R. v., s. Kostanecki, St. v.
Samson, E., s. Blank, R.
Samtleben, A., Perbromide cycl. Acetonbasen 1 663.
Schaal, M., s. Pechmann, H. v.
Schaar-Rosenberg, F., s. Fischer, A.
Schall, C., Constitut. d. Brasiline 1 1045.
Schall, M., s. Traube, W.
Scheele, C. v., Methoden z. Reindarst. d. Ceritmetalle 1 409.
Schieffer, H., s. Heusler, Fr.
Schiff, H., Amygdalinamidoxim 3 2699.
Schiff, Rob., Isom. Formen d. Benzalbisacetessigesters 1 332.
Schilling, R. v., s. Vorländer, D.
Schlesinger, A., s. Bülow, C.
Schlinck, J., Pyrrolidin 1 947.
Schlossberg, S., s. Liebermann, C.
Schmidt, J., Reduct. d. Nitrobenzols mit Natrium 3 2911; Einw. von Natrium auf *p*-Nitrotoluol 3 2919.
Schmidt, P., s. Krüger, M.
Schneider, F., *p*-Dioxydiphenylamin 1 689.
Scholl, R., Sog. Benzilreact. 2 1809; Constitut. u. synthet. Verwend. d. Knallquecksilbers. I. Directe Aldoximir. d. Benzols 3 3492.
Scholtz, M., Ueberführ. d. Oxime ungesättigt. Ketone in Pyridinderivate 2 1935; ster. Hinderl. chem. Reactt. (Einw. von Trimethylenbromid auf prim. aromat. Amine) 2 2251.
Scholtz, M., u. Friemelt, P., Einw. von Dibrom-1,4-pentan auf prim. u. secund. Amine 1 848.
Schulze, E., u. Winterstein, E., Constitut. d. Arginins 3 3191.
Schümann, M., s. Hantzsch, A.
Schwarz, H. P., s. Freund, M.
Schwarz, O., s. Pechmann, H. v.
Schwarz, Rud., s. Traube, W.
Seel, E., s. Pechmann, H. v.
Seemann, L., s. Vanino, L.
Seitz, E., s. Bullnheimer, Fr.
Sernow, W., Brom-hexahydro-*o*-toluylsäure u. ihre Derivate 1 1167.
Seuffert, O., s. Baeyer, Ad.
Sicherer, W. v., s. Willstätter, R.
Silber, P., s. Ciamician, G.
Simonis, H., Darst. d. Mucobrom- u. Mucochlor-Säure 2 2084; s. a. Bistrzycki, A.
Skiba, W., s. Werner, A.
Skraup, Zd. H., Notizen üb. Cellulose u. Stärke 2 2413.
Slawinski, K., s. Wagner, G.
Spiegel, L., Dinitro-2,4-phenyl-pyridinchlorid 3 2834.
Spilker, A., s. Kraemer, G.
Staudenmaier, L., Darst. von Graphitsäure. II. 2 1394; Untersuch. üb. d. Graphit (Graphitsäure, Pyro- u. Pseudo-Graphitsäuren; Theoret.) 3 2824.
Stavenhagen, A., Wolfram I. 2 1513; II. Herstell. unt. Anwend. flüss. Luft 3 3064; Herstell. von Molybdän u. Uran unt. Anwend. flüss. Luft 3 3065.
Stern, H., s. Paal, C.
Stiasny, E., s. Werner, A.
Stiegelmann, A., s. Bamberger, E.

Stieglitz, J., u. Mc Kee, R. H., Darst. von Alkylisoharnstoffen aus Cyanamiden 2 1494.
Stobbe, H., Condensat. cycl. Ketone mit Bernsteinsäureester 3 3354.
Stollé, R., Acetylderivate d. Hydrazins 1 796; Ueberf. d. secund. Säurehydrazide in Derivate d. Furodiazols, Pyrrodiazols u. Thiodiazols 1 797; benzalhydrazinsulfos. Salze 1 799; Oxim d. Diphenylharnstoffs 2 2238.
Strömholm, D., Diäthylendisulfidthetin 3 2892.
Stützel, L., s. Muthmann, W.
Sumuleanu, C., s. Pschorr, R.
Sundmacher, W., s. Meyer, Rich.
Sutherst, W. F., s. Kehrmann, F.
Szolayski, B., s. Bamberger, E.

T.

Täuber, E., Prüf. schwefelhalt. organ. Substanzen auf Stickstoff 3 3150.
Tafel, J., Desoxytheobromin 3 3194; s. a. Baillie, Th. B., u. Fenner, G.
Tambor, J., s. Kostanecki, St. v.
Tanatar, S., Hydroxylamin 1 241; Umwandl. d. Trimethylens in Propylen 1 702, 2 1965; Verh. d. Halogensauerstoffsäuren geg. H_2O_2 1 1013; üb. Hydroxylamin (Entgegn. an F. Raschig u. J. W. Brühl) 1 1016; Darst. von Stickstoffwasserstoffsäure (aus Chlorstickstoff u. Hydrazin) 2 1899; Percarbonate 2 1544.
Thiele, J., Condensat. d. Nitromethans mit aromat. Aldehyden 1 1293; Hydrocinnamoïn 1 1296.
Tiemann, F., Einw. von alkal. u. sauren Reagentien auf Citral 1 107; Verh. versch. gereinigt. Citrals geg. Semicarbazid 1 115; Trenn. d. Citrals vom Citronellal u. Methylheptenon 1 812; Citronellalidencyanessigsäure 1 824; Vork. von ε-Pulegol im käufl. Citronellal 1 825; die drei Lemongrasaldehyde d. Hrn. W. Stiehl 1 827; natürlich vorkomm. Citral u. Zusammensetz. d. Lemongrasöles 1 830.
Tollens, B., Methylenglucose aus Glucose, Formaldehyd u. Salzsäure, ein neues Glucosid 3 2585; s. a. Clowes, G. H. A., Faber, O. v., u. Tucker, G. M.
Traube, W., u. Eyme, A., Additionsreactt. d. Carbodiimide 3 3176.
Traube, W., u. Lehmann, E., Additionsreact. d. Alkylenoxyde 1 720.
Traube, W., u. Lorenz, H., Harnstoff- u. Thioharnstoff-Derivate d. Diacetonamins 3 3156.
Traube, W., u. Schall, M., Harnstoff- u. Guanidin-Derivate d. Diacetonamins 3 3174.
Traube, W., u. Schwarz, Rud., Einw. von Amidinen auf Mesityloxyd u. Phoron 3 3163.
Traun, F. A., s. Auwers, K.
Treubert, F., s. Vanino, L.
Tscherniac, J., Erwider. in Bezug auf Aethyldichloramin 3 3582.
Tschirner, F., s. Bamberger, E.
Tschugaeff, L., Darst. ungesättigt. Kohlenwasserstoffe (aus alkylirt. Xanthogensäureestern u. Dixanthogenverbb.) 3 3332.
Tucker, G. M., App. z. Herstell. von Pflanzenaschen für d. Analyse 3 2583.
Tucker, G. M., u. Tollens, B., Gehalt d. Platanenblätter an Nährstoffen u. Wander. dies. Nährstoffe beim Wachsen u. Absterben d. Blätter 3 2575.

U.

Uedinck, A., Derivate d. β-Brompropylamins 1 967.

V.

Vanino, L., Darst. rauch. Salpetersäure (mittels Formaldehyd) 2 1392.
Vanino, L., u. Hauser, O., Trenn. von Chlor u. Jod (Verh. von AgCl u. AgJ geg. Formaldehyd) 3 3615.

Vanino, L., u. Seemann, L., Untersuch. üb. d. Gold. I. Quantitat. Bestimm. d. Goldes u. Trenn. von Platin u. Iridium 2 1968.
Vanino, L., u. Treubert, F., Wismuthoxydul. III. 1 1072.
Vaubel, W., Prioritätsreclamat. bezgl. d. Bromphenacetins 2 1875.
Veit, A., s. Hantzsch, A.
Verwer, H., u. Groll, Fr., Kohlenstoffgehalt d. elektrolyt. ausgeschied. Eisens 1 806.
Villiger, V., s. Baeyer, Ad.
Vongerichten, E., Hydromethylmorphimethin 1 1047; N-freie Spaltungsprodd. d. Morphins. V. (Constitut. d. Morphole u. Morphenole) 2 1521; β-Morphimethin 2 2379; Pyridin-α-dinitrophenyl-chlorid 3 2571.
Vorländer, D., Mesityloxyd u. Malonsäureester 1 245.
Vorländer, D., u. Kohlmann, M., Ueberf. d. Hydroresorcine in Glutarsäuren 2 1878.
Vorländer, D., u. Schilling, R. v., Mol.-Gew.-Bestimm. von Na-Malonester u. Na-Acetessigester 2 1876.
Voswinckel, H., Derivate d. Triazane 2 2481; Berichtig. zur Nomenclatur d. Triazanderivate 3 2770.

W.

Wagner, G., u. Brickner, W., Bezieh. d. Pinenhaloïdhydrate zu d. Haloïdanhydriden d. Borneols 2 2302.
Wagner, G., u. Slawinski, K., Constitut. d. Pinens 2 2064.
Walbaum, H., Neroliöl (Z. Nachweis d. Anthranilsäuremethylesters im —) 2 1512.
Walden, P., Gegenseit. Umwandl. opt. Antipoden. IV. (Einw. anorgan. Hydroxyde auf opt.-act. Halogenbernsteinsäuren) 2 1833; V. (Benenn. opt.-act. Verbb.) 2 1855; Spalt. racem. Verbb. in ihre act. Bestandtheile 3 2703; Verh. d. *l*-Aepfelsäure beim Erhitzen 3 2706; opt. Dreh. d. Aepfelsäure in freiem u. gel. Zustande 3 3849; neues, anorgan., ionisirend. Lösungsmittel (flüss. SO_2) 3 2862.
Wallach, O., Substituirte Cyanamide u. Thiocarbamide 2 1872; Gesch. d. Methyl-*cyclo*-hexanons 3 3388.
Weber, H., s. Jannasch, P.
Wedekind, Ed., Ueb. d. fünfwerthige asymm. Stickstoff-Atom. I. Die Raumerfüllung 1 511; II. Fälle inactiver Stereoisomerie 1 517; III. Piperidiniumessigsäureoxydhydrat 1 722; IV. Krystallformen d. Piperidinbromhydrats u. Methylallylanilinpikrats 2 1403; V. Charakteristik stereoisomerer Ammoniumsalze 3 3561; Oximirungsprodd. d. Santonsäuremethylesters u. deren opt. Verh. 2 1411; *p*-III-Acetaminoformazylbenzol 2 1918.
Weiler, M., Einiges üb. d. Étard'sche React. 1 1050; Aufklär. d. Fittig'schen Synthese. III. *p* Bromtoluol u. Na 1 1056; Spaltbark. von Homologen des Benzophenons dch. Halogenwasserstoffsäuren 2 1908.
Welde, R., s. Auwers, K.
Wenzel, F., s. Herzig, J.
Werner, A. u. Bloch, C., *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid u. Umwandlungsprodd. dess. 2 1975.
Werner, A. u. Conrad, H. E., Opt.-act. *trans*-Hexahydrophtalsäuren 3 3046.
Werner, A. u. Herberger Th., Ringschlüsse unt. Abspalt. aromat. gebund. Nitrogruppen (Darst. von Benzazoxazinen) 3 2686.
Werner, A. u. Skiba, W., Umlager. in d. Benzhydroxamsäuregruppe 2 1654.
Werner, A. u. Stiasny, E., Nitroprodd. d. Azo-, Azoxy- u. Hydrazo-Benzols 3 3256.

Wheeler, H. L. u. Johnson, T. B., Phenyl-*p*-tolyl-formamidin u. d. Umlager. von Imidoäthern 1 35.
Wichelhaus, H., α- u. β-Naphtalinindigo 1 1236.
Wiede, O. F., Chromtetroxydcyankalium 1 378.
Willstätter, R., Einw. von Na auf Malonester 1 1272; Derivate d. Ecgonins 2 1635.
Willstätter, R. u. Sicherer, W. v., Carbonsäuren d. Pyrrolidins 1 1290.
Windaus, A. s. Kiliani, H.
Winkler, Cl., Entdeck. d. Germaniums 1 307; elektrolyt. Metallfäll. unt. Anwend. von Elektroden aus Platindrahtgewebe 2 2192.
Winterstein, E. s. Schulze, E.
Wiskott, F. s. Pinnow, J.
Wislicenus, J., Vinylessigsäure 2 2047.
Wislicenus, W., Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Constitut. d. Acetessigesters u. ähnl. Substanzen 3 2837.
Wohl, A., Ueberf. von Nitrobenzol in *o*-Nitrophenol deh. Kalihydrat 3 3486; Abbau d. *l*-Arabinose 3 3666.
Wohl, A. u. Neuberg, C., Darst. d. Acroleins 1 1352; saure Ester d. Borsäure 3 3488.
Wolfes, O. s. Pechorr, R.
Wolff, K. s. Autenrieth, W.
Wolffenstein, R., Oxydat. organ. Basen mit H_2O_2 (Bemerkk. gg. E. Bamberger) 1 688.
Wolffenstein, R., s. a. Auerbach, M., Bumcke, G., Hohenemser, W., Marouse, A., Moritz, C.
Woulfson, M. s. Kehrmann, F.
Wülfing, E. A., Gesteinsanalyse 2 2214.

Z.

Zembrzuski, H. v., s. Labhardt, H.
Zuckmayer, F., s. Anselm, F.

Sachregister.

☞ Die einzelnen organischen Verbindungen von bekannter empirischer Formel s. im Formelregister, S. 3838 ff.

Abkürzungen:

act.	= activ	*n*	= normal [1]
asymm.	= asymmetrisch	*o*	= ortho
i	= iso	*p*	= para
inact.	= inactiv	*ps*	= pseudo
m	= meta	*racem.*	= racemisch

symm. = symmetrisch.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II,
3 » » » » » III.

A.

Abiëtinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$.

Absorptionsspectralanalyse, Quantit. Bestimm. von Neodym u. Praseodym mittels — *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2661.

Absorptionsspectrum, Abhängigk. d. Wellenlängen im — vom säurebild. Bestandth. d. Salze *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2658.

Acetal, $C_6H_{14}O_2$.

Acetaldehyd, C_2H_4O.

Acetamid s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Amid d. —.

Acetanilid s. C_8H_7N, Anilin, Acetylverb. d. —.

Acetessigester s. $C_4H_6O_3$, Acetessigsäure, Aethylester d. —.

Aceton, C_3H_6O.

Acetonbasen, Perbromide einig. cycl. — *A. Samtleben* 1 663; Bild. cycl. — aus Benzalmesityloxyd *H. Pauly* 2 2244.

Acetonyl-Radical, C_3H_5O.

Acetophenon, C_8H_8O.

Acetoxim s. C_3H_6O, Aceton, Oxim d. —.

Acetylbromid s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Bromid d. —.

Acetylchlorid s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Chlorid d. —.

Acetylen, C_2H_2.

[1] Dagegen bedeutet N, dass die folgende Gruppe an Stickstoff gebunden ist; analog weist O auf einen Sauerstoffäther hin.

Acetylen-Gruppe, Negat. Natur d. — *F. Henrich* 1 673.
Acetylenmonoureid s. $C_3H_4ON_2$, Imidazolon.
Acetylrest, C_2H_3O, Einfl. d. — auf d. Farbe acylirt. Benzylbasen *C. Paal, F. Haertel* 2 2058.
Acidcellulose, Darst., Eig., Verh. gg. Alkalien u. Säuren, Anal. d. Lactons, Nitrir. *G. Bumcke, R. Wolffenstein* 2 2499.
Acidcelluloselacton, Bild., Eig., Anal., Formel $C_{36}H_{50}O_{31}$, Nitrir. *G. Bumcke, R. Wolffenstein* 2 2500.
Aconitsäure, $C_6H_6O_6$.
Acridin, $C_{13}H_9N$.
Acridiniumbasen, Constitut. *A. Hantzsch* 1 595; *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3120.
Acridol, $C_{13}H_{11}ON$.
Acridon, $C_{13}H_9ON$.
Acroleïn, C_3H_4O.
Acrylsäure, $C_3H_4O_2$.
Acylamine, Reduct. zu Alkylaminen *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 68; Ueberf. von aromat. *o*- — in *α*- u. *γ*-Oxychinoline *R. Camps* 3 3228.
N-Acyl-piperidine, Darst., Verh. gg. H_2O_2 *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2507, 2518.
Acylthioharnstoffe, Bild., Constitut., Isom., Verh. gg. HgO u. Alkalien *A. Hugershoff* 3 3649.
Adenin, $C_5H_5N_5$.
Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$.
Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$.
Aesculetin, $C_9H_6O_4$.
Aethan, C_2H_6.
Aethebenin, $C_{20}H_{23}O_3N$.
Aethebeninmethin, $C_{21}H_{25}O_3N$.
Aethebenol, $C_{19}H_{18}O_3$.
Aethenyl-Radical, C_2H_3 (= $CH_3.C$:)
Aether, $C_4H_{10}O$.
Aether, Zur Darst. gemischt. — (nach Williamson) *A. H. Peter* 2 1418.
Aethoxy-Gruppe, C_2H_5O.
Aethylen, C_2H_4.
Aethylen-Gruppe, Negat. Natur d. — *F. Henrich* 1 668.
Aethyl-Gruppe, C_2H_5.
Aethyliden-Radical, C_2H_4 (= $CH_3.CH$:)
Affinitätsconstante, Größe d. — bei Nitro- u. *i*-Nitro-Paraffinen *A. Hantzsch* 1 578; Bestimm. d. — schwacher Säuren (Phenole, Oxime) u. Einfl. d. Temp. auf dieselbe *ders.* 3 3068.
Alanin, $C_3H_7O_2N$.
Albumin, Darst. aus Eiweiss u. Eigelb; Abspalt. von Zucker aus — *F. Blumenthal, P. Meyer* 1 274.
Aldehyde, Synthese von Oxy- — d. Benzolreihe mittels HCN *L. Gattermann, M. Koebner* 1 278; *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* 1 284; Bild. bei d. Étard'schen React. *M. Weiler* 1 1050; Farbreactt. von — mit Pyrrolverbb. u. Methyl-heptenon *E.* u. *H. Erdmann* 1 1218 Anm.; Condensat. d. Nitromethans mit aromat. — *J. Thiele* 1 1293; Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1380; Nachweis u. Abscheid. mittels *p*-Nitrophenylhydrazin *E. Bamberger* 2 1806; *E. Hyde* 2 1810; Farbreact. mit Nitroprussidnatrium u. Piperidin od. Dimethylamin *L. Lewin* 3 3388; Einw. auf Chinolinderivate, welche eine Methyl- od. Methylen-Gruppe in *α*- oder *γ*-Stell. enthalt. *W. Koenigs* 3 3599.
Aldehyd-Moschus s. $C_{13}H_{16}O_5N_2$, Dinitro-butylxylylaldehyd.
Aldehydo-Gruppe, CHO.
Aldimide, Bild., Eig., Anal. von — aromat. Oxyaldehyde *L. Gattermann, M. Koebner* 1 278; *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* 1 284.
Aldoxime, Configurat., Säure- u. Alkali-Stabilität *R. Abegg* 1 296; Darst. mittels Knallquecksilber *R. Scholl* 3 3492.

Aldoximirung, Directe — d. Benzols *R. Scholl* 3 3492.
Aldurete, Definit., Constitut. *E. Fromm, E. Philippe* 1 835.
Alizaringelb A s. $C_{13}H_{10}O_4$; Trioxy-2, 3, 4-benzophenon.
Alkalicyanide, Bild. von — mit Hülfe d. Stickstoffs d. Luft in Ggw. von Eisen *E. Täuber* 3 3152.
Alkalien, Zur quantitat. Bestimm. d. — *E. A. Wülfing* 2 2217.
Alkalihydrate, Definit. »zusammengesetzt. —« u. Isomerisat. ders. zu Carbinolen *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3111.
Alkaloïde, Alkalimetr. Bestimm. salzbild. — unt. Anwend. von Phenolphtalein als Indicator *H. M. Gordin* 3 2871.
Alkohol, C_2H_6O.
Alkoholate, Verk. abnormer — bei Körpern mit labilen Atomgruppen *A. Hantzsch* 1 591; — von Nitroverbb. *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3137.
Alkohole, Charakteristik d. Verh. d. Na-Verbb. d. gesättigt. einwerthig. — bei d. Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1953; Vol. d. Gemische von — mit α-Bromfettsäureestern *ders.* 2 1958; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Geschw. d. Esterbildung racem. Säuren mit opt. act. — *W. Marckwald, A. Mc Kenzie* 2 2131.
N-Alkyl-acridone, Einw. von PCl_5 *O. Fischer, K. Demeler* 1 1309.
α-Alkyl-chinolin-γ-carbonsäuren, Bild. d. — *K. Garzarolli-Thurnlackh* 2 2274.
N-Alkyl-α-chinolone, Einw. von PCl_5 auf *N*-Alkyl-Pyridone u. — *O. Fischer* 1 1297.
Alkyl-dibrom-phosphine, Bild., Eig. *F. Guichard* 2 1581.
Alkyl-dichlor-dibrom-phosphine, Bild., Eig. *F. Guichard* 2 1577.
Alkyl-dichlor-phosphine, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Wasser, Cl, Br, S *F. Guichard* 2 1578.
Alkylenoxyde, Anlager. an Malonester- u. Acetessigester-artige Verbb. *W. Traube, E. Lehmann* 1 720; Einfl. d. Wassers auf d. Addit. von NH_3 u. Aminen an — *L. Knorr* 1 729.
Alkyl-*i*-harnstoffe, Darst. aus Cyanamiden *J. Stieglitz, R. H. Mc Kee* 2 1494.
Alkylidenbisacetessigester, Isolir. d. — in tautomeren Formen *P. Rabe* 1 86.
Alkyl-oxy-dichlor-phosphine, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Wasser, Na-Aethylat u. -Phenolat, Anilin, Phenylhydrazin *F. Guichard* 2 1577.
asymm. Alkyl-phenyl-hydrazine, Benzolsulfonir. *E. Bamberger* 2 1804.
Alkylphosphinige Säuren, Bild., Eig., Anal., Constitut, Zerfall beim Erhitzen, Salze *F. Guichard* 2 1574.
Alkylphosphinsäuren, Bild. aus alkylphosphinigen Säuren, Tetrachlor- u. Oxychlor-Phosphinen, Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1578.
N-Alkyl-piperidine, Einw. von H_2O_2 *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2507.
N-Alkylpiperidinoxyde, Bild., Eig., Verh., Ueberf. in *N*-Oxy-Sulfosäureanhydride u. Umlager. ders. *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2507.
N-Alkyl-α-pyridone, Einw. von PCl_5 u. PBr_5 auf — - — u. -Chinolone, Darst. *O. Fischer* 1 1297.
N-Alkyl-γ-pyridone, Einw. von PCl_5, Constitut. *O. Fischer, K. Demeler* 1 1307.
Alkyl-sulfo-dichlor-phosphine, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkalien *F. Guichard* 2 1578.
Alkylsulfophosphinsäuren, Bild., Eig. *F. Guichard* 2 1580.
Alkyl-tetrachlorphosphine, Bild., Eig., Verh. beim Erhitzen, Einw. von Wasser, Brom u. SO_2,

Doppelsalze mit anorgan. Chloriden *F. Guichard* 2 1576.

Allanit (von Llano County), Spectralanalyt. Untersuch., quantit. Analyse *W. Muthmann*, *L. Stützel* 3 2676.

Allantoin, $C_4H_6O_3N_4$.

Allocaffein, $C_8H_{10}O_5N_2$.

Allocaffursäure, $C_7H_{11}O_4N_3$.

Alloergatie, Definit., Vorlieg. bei d. Trithioacetaldehyden u. Verbb. vom Typus d. Fumar- u. Maleïn-Säure *H. Klinger* 2 2195; vgl. dageg. *E. Fromm* 3 2652.

Allo-Lemonal, $C_{10}H_{16}O$.

Alloxan, $C_4H_2O_4N_2$.

Alloxurkörper s. Purinderivate.

Allozimmtsäure, $C_9H_8O_2$.

Allyl-Radical, C_3H_5.

Aluminium, Verwend. zur Darst. von: Wolfram *A. Stavenhagen* 2 1513; Wolfram, Uran, Molybdän *ders.* 3 3064, 3065; quantitat. Trenn. vom Eisen *E. A. Wülfing* 2 2217. —-Chlorid, Einw. auf aromat. Ketone *A. Klages*, *G. Lickroth* 2 1552; vgl. auch *M. Weiler* 2 1908; Vergleich d. Wirk. mit $FeCl_3$ *M. Nencki* 2 2417; Herstell. einer Misch. von wasserfreiem —, $AlCl_3 + 6H_2O$ u. $Al(OH)_3$ zur Darst. von Aldoximen u. Nitrilen aus aromat. Kohlenwasserstoffen, Phenolen etc. u. Knallquecksilber *R. Scholl* 3 3493. —-Hydroxyd, Herstell. von colloïd. —, Theorie d. Verwend. beim Färben *F. Krafft* 2 1614.

Ameisensäure, CH_2O_2.

Amidine, Einw. d. — auf Mesityloxyd u. Phoron *W. Traube*, *R. Schwarz* 3 3163.

Amine, Bild. aus Acylaminen (Säureamiden) *T. B. Baillie*, *J. Tafel* 1 68; Oxydat. tert. — mittels H_2O_2 *E. Bamberger*, *F. Tschirner* 1 342; vgl. auch *R. Wolffenstein* 1 688; Einfl. d. Wassers auf d. Addit. d. Aethylenoxyds an NH_3 u. — *L. Knorr* 1 729; Einw. auf Glycid *L.* u. *Ed. Knorr* 1 750; Einw. von Dibrom-1,4-pentan auf prim. u. secund. — *M. Scholtz*, *P. Friemahlt* 1 848; Einw. auf Salze: d. Acetamino-7-phenyl-*i*-naphtophenazoniums *F. Kehrmann*, *M. Ravinson* 1 930; d. Acetamino-9-phenyl-*i*-naphtophenazoniums *F. Kehrmann*, *W. Aebi* 1 932; Darst. tert. Aniline u. tetraalkylirt. aromat. Diamine (aus d. Ammoniumsalzen u. NH_3) *J. Pinnow* 2 1401; Geschw. d. Diazotir. aromat. — *A. Hantzsch*, *M. Schümann* 2 1691; Darst. von Dialkylcyanamiden aus sec. — u. Bromcyan *O. Wallach* 2 1873; Nitrir. tert. aromat. Diamine mittels N_2O_3 *C. Häussermann*, *E. Bauer* 2 1912; Einw. von Säureanhydriden auf prim. — in indiff. Lösungsmitteln *R. Meyer*, *W. Sundmacher* 2 2123; Ueberf. in Thioharnstoffe mittels Schwefelkohlenstoff in Ggw. von Schwefel *A. Hugershoff* 2 2245; Einw. von Trimethylenbromid auf prim. aromat. — *M. Scholtz* 2 2251; Einw. von H_2O_2 auf tert. — (spec. *N*-Alkyl- u. *N*-Acyl-Piperidine) *M. Auerbach*, *R. Wolffenstein* 2 2507; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Verh. d. Sulfamide prim. — gg. Alkali *W. Marckwald* 3 3512; Darst. bromirt. aromat. — aus substituirt. Stickstoffbromiden *F. D. Chattaway*, *K. Orton* 3 3573.

o-Amino-azokörper, Bild. von Triazinen aus —, Constitut., Verh. gg. Phenylcyanat. Senföle u. Phosgen *M. Busch*, *L. Hartmann* 3 2959.

Amino-chinoline, Bild. aus *o*-Nitro- u. *o*-Amino-Zimmtsäurenitrilen *R. Pschorr*, *O. Woltes* 3 3400.

γ-Amino-*α*-dialkylacetessigester, Bild., Ueberf. in Dialkylketopyrrolidone u. *α*-Aminoketone *M. Conrad*, *K. Hock* 1 1199.

Is-Amino-indazole, Ueberf. in Triazolene *E. Bamberger* 2 1773.

α-Aminoketone, Bild. aus Dialkylketopyrrolidonen bezw. *γ*-Amino-*α*-dialkylacetessigestern *M. Conrad, K. Hock* 1 1199.

Amino-purine, Bildd., Constitut., Zusammenstell. d. Derivate von — *E. Fischer* 1 477.

Aminosäuren, Verb. von — u. deren Salzen gg. Halogenalkyle *O. Fischer* 1 1312; Spalt. einig. racem. — in d. opt.-act. Componenten *E. Fischer* 2 2451; 3 3638.

o-Aminozimmtsäurenitrile, Umlager. in Chinolinderivate *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3399.

Ammelin, $C_3H_5ON_5$.

Ammoniak, Bild. aus Hydroxylamin u. PCl_5 *S. Tanatar* 1 242; Erkenn. labiler Atomgruppir. dch. —, Einw. auf Diazohydrate *A. Hantzsch* 1 587, 3 3066 ff.; Erhöh. d. Reactionsfähigk. d. H-Atome d. — dch. d. Eintritt negat. Gruppen *F. Henrich* 1 672; Theoret. üb. d. Anlager. an Aethylenoxyd, elektrolyt. Dissociat. in wss. Lösung *L. Knorr* 1 731; Einw. auf Glycid *L.* u. *Ed. Knorr* 1 750; Darst. tert. Aniline u. tetraalkylirt. aromat. Diamine aus d. Ammoniumsalzen mittels — *J. Pinnow* 2 1401; Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821.

Ammonium-Alkoholate, Verh. u. Constit. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3114. — -Cyanide, Uebergang in Pseudoammoniumcyanide *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3113. — -Hydrate, Unterscheid. von stabilen u. labilen —, Uebergang v. Pseudoammoniumbasen in Carbinole, Constitut., Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3109. — -Jodid, Löslichkeit, elektr. Leitfähigk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2, Leitfähigk. in Wasser bei 0° *P. Walden* 3 2864. — -Oxyde, Verh. u. Constitut. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3114. — -Rhodanid, Löslichk., elektr. Leitfähigk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864. — -Salze schwacher Säuren, d. Phenole, Oxime, Bestimm. d. Leitfähigk. *A. Hantzsch* 3 3075; Charakter. stereoisom. — *E. Wedekind* 3 3561.

ps-Ammoniumbasen s. u. Pseudobasen.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}O_{11}N$.

Amygdalinsäure, $C_{20}H_{28}O_{13}$.

Amylalkohol, $C_5H_{12}O$.

Amyl-Radical, C_5H_{11}.

Analkolide, Definit. *C. Liebermann* 1 919 Anm.

Analyse, Fehlerquellen bei d. elektrolyt. Bestimm. d. Eisens *S. Avery, B. Dales* 1 64, 2 2233; *H. Verwer, F. Groll* 1 806; Verwend. von Asbestfiltern in d. quantitat. — *O. Lohse* 2 2142; Anwend. von Elektroden aus Platindrahtgewebe für d. elektrolyt. Metallfäll. *Cl. Winkler* 2 2192; Gesteinsanalyse (— von Keupermergeln), Kritik d. Methoden zur Trenn. des Al vom Fe, Bestimm. d. Alkalien *E. A. Wülfing* 2 2214; App. zur Herstell. von Pflanzenaschen f. d. — *G. M. Tucker* 3 2583; quantitat. Bestimm. u. Trenn. d. Purinbasen *M. Krüger, P. Schmidt* 3 2681; *M. Krüger* 3 2818; — cerithaltig. Mineralien *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2675.

Anethol, $C_{10}H_{12}O$.

Angelicasäure, $C_5H_8O_2$.

Anhydroverbindungen, Neue Arten von — (aus *o*-Aminobenzimidazolen) *St. v. Niementowski* 2 1456.

Anilide, Substituirte Stickstoffbromide u. ihre Bezieh. zur Bromsubstitut. in — u. Anilinen *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3573; Darst. halogenirt. — vgl. auch *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3635.

Anilin, C_6H_7N.

Aniline, Darst. tert. u. tetraalkylirt. aromat. Diamine (aus d. Am-

moniumsalzen u. NH_3) *J. Pinnow* 2 1401.
Anisaldehyd, $C_8H_8O_2$.
Anisidin, C_7H_9ON.
Anisidin-azo-β-naphtolfarbstoffe, Vergl. d. färb. Eig. *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2626.
Anisol, C_7H_8O.
Anissäure, $C_8H_8O_3$.
Anisyl-Radical, $C_8H_7O_2$ (= $CH_3O.C_6H_4.CO$.).
Anthracen, $C_{14}H_{10}$.
Anthranilsäure, $C_7H_7O_2N$.
Anthraphenon, $C_{21}H_{14}O$.
Antipyrin, $C_{11}H_{12}ON_2$.
Apparate, — z. Bestimm. d. Löslichk. bei versch. Tempp. *Br. Pawlewski* 1 1040; — zum Reinig. d. Quecksilbers *W. Palmaer* 1 1391; Krystallisationsapp. f. übersättigt. Lsgg. *F. Krafft* 2 1605; — f. d. Destillat. beim Vacuum d. Kathodenlichts *ders.* 2 1623, 1625, 1627; Aspirator mit Glasstab-Ventilen *A. Rosenheim* 2 1831; — f. d. quantitat. Analyse unt. Verwend. von Asbestfiltern *O. Lohse* 2 2144 Schutzvorricht. für eingeschmolz. Platin-Drähte *W. Palmaer* 3 2570; — z. Herstell. von Pflanzenaschen f. d. Analyse *G. M. Tucker* 3 2583.
Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.
Arabit, $C_5H_{12}O_5$.
Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$.
Arginin, $C_6H_{14}O_2N_4$.
Argon, Chem. Natur, Bezieh. z. period. System *B. Brauner* 1 708.
Arsen, Heteromorph. Modificatt. d. Phosphors u. —, Darst. u. Eig. d. gelben regulären — *G. Linck* 1 888. — -Betaïne, Bild., Eig. *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1567. — -Pentasulfid, Einw. von Alkalihydroxyden *Le Roy W. Mc Cay* 2 2471.
Arsensäure, Einw. auf aromat. Ketone *A. Klages, G. Lickroth* 2 1550; unregelmäss. Wirk. d. Arsenitzusatzes bei d. zellenfreien Gähr., Zucker als Schutz gg. Arsenitwirk. *E. Buchner, R. Rapp* 2 2092; Einw. von H_2S, Ueberf. in Sulfooxyarsensäure *Le Roy W. Mc Cay* 2 2473.
Aryl-hydrazine, Einw. von Nitrosoarylen auf asymm. alkylirte — *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3554.
Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$.
Asaronsäure, $C_{10}H_{12}O_5$.
Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$.
Asbest-Filter, Verwend. zur quantitat. Analyse *O. Lohse* 2 2142.
Aschengehalt, Veränder. d. — d. Platanenblätter während d. Wachsens u. Absterbens d. Blätter *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2579; App. z. Bestimm. d. — d. Pflanzen *G. M. Tucker* 3 2583.
Asparagin, s. $C_4H_7O_4N$, Asparaginsäure, Monoamid d. —.
Asparaginsäure, $C_4H_7O_4N$.
Aspirator, Ein neuer — (mit Glasstab-Ventilen) *A. Rosenheim* 2 1831.
Association, Bezieh. zwischen Medialenergie, Verdampfungs-, Schmelz- u. spec. Wärme bei associirt. Lösungsmitteln *J. W. Brühl* 2 2330.
Atomgruppen, Constitut.-Bestimm. von Körpern mit — *A. Hantzsch* 1 575; *ders.* 3 3066 ff.; negative Natur ungesättigt. — *F. Henrich* 1 668.
Atropin, $C_{17}H_{23}O_3N$.
Auramin s. $C_{17}H_{21}N_3$, *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzophenonimin, Chlorhydrat d. —.
Azhydroxyazoverbindungen, Chem. Natur d. — *A. Werner, E. Stiasny* 3 3265.
Aziminobenzol, $C_6H_5N_3$.
Aznitrosobenzol, $C_6H_5ON_3$.
Azoaminooxyde (Diazoaminooxyde), Definit., Bild., Constitut., Reduct. *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3555.
Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$.
Azofarbstoffe aus Chlor-, Brom- u. Nitro-Phenetidinen *F. Reverdin, F.*

Düring 1 152; *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2626; dynam. Untersuch. üb. d. Bild. d. — (III. Beziehg. zwisch. d. Bildungsgeschw. d. — u. d. Stärke d. angewandt. Säuren, Farbstoffbild. aus Salzen tert. Amine u. Diazoniumsalzen, Geschwindigk. d. Farbstoffbild. in einem heterogenen System) *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 355, 365, 370; substantive — d. Benzimidazolreihe *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 898; Theoret. üb. d. Färben mit — *F. Krafft* 2 1620.

Azogruppe, Einfl. d. Stell. d. — auf d. Farbeigg. d. Benzimidazolazo-farbstoffe *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 898; negat. Natur d. — *F. Henrich* 1 675.

Azomethingruppe, CHN (=.N:CH.)

Azomethinverbindungen, Bild. aus aromat. Nitrosokörpern u. Methylenderivaten, Nomenclatur, färber. Eigg., Spalt. *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2341.

Azonitrolsäuren, Chem. Natur d. — von Janovsky *A. Werner, E. Stiasny* 3 3264.

Azoniumverbindungen, Constitut. d. Hydroxyde u. d. Salze, Isomerisat. zu Carbinolen *A. Hantzsch* 1 596; *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3127.

Azoverbindungen, Constitut. d. fettaromat. —, Benzol-azo-acetessigester u. Derivate dess. *C. Bülow* 1 197; *i*-Pyrazolderivate aus Benzolazodiacetbernsteinsäureester *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 2880.

Azoxazine, Beziffer. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2688; s. a. Benzazoxazine.

Azoxime, Derivate d. Kerns $C_2H_2ON_2$ (z. B. Dibenzenylazoxim, $C_{14}H_{10}ON_2 = C_2(C_6H_5)_2ON_2$).

Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}ON_2$.

B.

Bacillariaceen, Wachs d. — u. sein Zusammenhang mit d. Erdöl, Vork. versch. —. Formen in Niedermooren u. im Seeschlick von Ludwigshof *G. Krämer, A. Spilker* 3 2940.

Bacillus lactis aërogenes, Vork., Eig., Ueberf. d. Aepfels, in Bernsteins. dch. — *O. Emmerling* 2 1916.

Bacterium xylinum, Ident. mit d. Sorbosebacterium *O. Emmerling* 1 541.

Barbarasa praecox (Winterkresse), Aether. Oel u. Glucosid d. — *J. Gadamer* 2 2339.

Baryum-Hydroxyd, Einw. auf *d*- u. *l*-Chlorbernsteinsäure *P. Walden* 2 1835. — -Sulfat, Elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3116.

ps-Basen s. u. Pseudobasen.

Baumwolle, Darst. von Oxycellulosen aus — dch. Einw. von Brom + Calciumcarbonat, bezw. Salpetors. *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2591.

Baumwollfarbstoffe, Theoret. üb. d. Färben mit direct färb. —, Verh. einig. — bei d. Diffusion, colloïd. Charakter d. — *F. Krafft* 2 1620.

Beckmann'sche Umlagerung, Analogie d. Umlager. von Ketonhyperoxyden mit d. — — *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3627.

Beizen, Theorie d. Färbens mit — *F. Krafft* 2 1612.

Benzaldehyd, C_7H_6O.

Benzaldehydin, $C_{20}H_{16}N_2$.

Benzaldoxim s. C_7H_6O, Benzaldehyd, Oxim d. —.

Benzal-Rest, C_7H_6 (= $C_6H_5.CH$:).

Benzamid s. $C_7H_6O_2$, Benzoësäure, Amid d. —.

Benzanilid s. $C_7H_6O_2$, Benzoësäure, Anilid d. —.

Benzazoxazin, $C_7H_6ON_2$.

Benzazoxazine, Bild., Eig., Anal., Constitut., Beziffer. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2687.

Benzenyl-Rest, C_7H_5 (= $C_6H_5.C:$).
Benzhydrol, $C_{13}H_{12}O$.
Benzhydroxamsäure, $C_7H_7O_2N$.
Benzhydroxamsäure-Gruppe, Umlagerr. in d. — *A. Werner, W. Skiba* **2** 1664.
Benzhydroximsäure, $C_7H_7O_2N$.
Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$.
Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$.
Benzimidazol, $C_7H_6N_2$.
Benzimidazole, Substantive Azofarbstoffe aus — *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 898; Anhydroverbb. aus *o*-Amino-— *St. v. Niementowski* **2** 1456; Darst. amidirt. α-Phenyl-— *O. Kym* **2** 2178; Oxydat. von Halogenalkylaten d. —, Constitut. *J. Pinnow, C. Sämann* **2** 2181.
Benzochinon, $C_6H_4O_2$.
Benzoësäure, $C_7H_6O_2$.
Benzoflavin, $C_{13}H_{15}N_3$.
Benzoflavine, Gesch., Constitut., Nomenclatur, Bezieh. zum Acridingelb u. Fluorescein, Darst., Untersuch. d. Benzoflavins No. 6 B. F. O. von K. Oehler *R. Meyer, R. Gross* **2** 2352.
Benzoïn, $C_{14}H_{12}O_2$.
Benzol, C_6H_6.
Benzolkern, Abspaltbark. von Substituenten aus d. — *A. Klages* **2** 1549; I. Verh. d. Ketonrestes u. d. Carboxylgruppe *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1549; vgl. auch *M. Weiler* **2** 1908.
Benzonitril, C_7H_5N.
Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$.
Benzoxazol, C_7H_5ON.
Benzoxazole, Darst. amidirt. α-Phenyl-— *O. Kym* **2** 1427.
Benzthiazol, C_7H_5NS.
Benzthiazole, Darst. amidirt. α-Phenyl-— *O. Kym* **3** 3532.
Benzoylchlorid s. $C_7H_6O_2$, Benzoësäure, Chlorid d. —.
Benzoylderivate, Darst. mittels Benzoylchlorid in Ggw. von $NaHCO_3$ *E. Fischer* **2** 2453.
Benzureid, $C_8H_8O_3N_2$.
Benzyl-Gruppe, C_7H_7 (= $C_6H_5.CH_2.$).
Benzyliden-Rest, C_7H_6 (= $C_6H_5.CH:$).
Berberin, $C_{20}H_{17}O_4N$.
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$.
Beryllium, Darst. von —-Doppelsalzen d. Weinsäure u. Aepfelsäure, opt. Verh. ders., Drehungsänder. wässriger Lösungen opt.-act. Körper bei Zusatz von —-Salzen *A. Rosenheim, H. Itzig* **3** 3425.
Betaïne, Neue Reihe von — (Phosphorketobetaïne) *A. Michaelis, E. Köhler* **2** 1566; Vergl. d. Verh. d. Thetine u. — *D. Strömholm* **3** 2892.
Biliansäure, $C_{24}H_{34}O_8$.
Biliverdinsäure, $C_8H_9O_4N$.
Biscarven, $C_{20}H_{30}$.
Bispulegon, $C_{20}H_{34}O_2$.
Bistrimethylendiimin, $C_6H_{14}N_2$.
Blausäure, CHN.
Blei-Hydroxyd, Einw. auf *l*-Chlor- u. *l*-Brom-Bernsteinsäure *P. Walden* **2** 1839.
Blutfarbstoff, Ueb. d. — u. Gallenfarbstoff *W. Küster* **1** 677.
Borneol, $C_{10}H_{18}O$.
Borsäure, Darst. saurer Ester d. —; Einw. auf Glycerin; Bestimm. nach Copaux *A. Wohl, C. Neuberg* **3** 3488. —-Anhydrid, Aufschliess. d. Disthens u. Topases dch. — *P. Jannasch, H. Weber* **2** 1670.
Brasilein, $C_{16}H_{12}O_5$.
Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$.
Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$.
Brechungsindex d. Campherarten u. verwandt. Verbb. *J. W. Brühl* **1** 1224.
Brechweinstein, s. u. Weinsäure.
Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$.
Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$.
Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$.
Brom, Abbau von Phenolen dch. — *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3587.

Bromanil, $C_6O_2Br_4$.
γ-Brom-α-Dialkylacetessigester, Verh. gg. NH_3 u. Amine *M. Conrad, K. Hock* 1 1199.
α-Bromfettsäureester, Verkett. mit: Na-Methylat *C. A. Bischoff* 2 1748; Na-Aethylat *ders.* 2 1755; Na-Propylat u. -i-Propylat *ders.* 2 1761; Na-Verbb. d. isom. Butylalkohole *ders.* 2 1940; Na-Verbb. d. i-Amyl-, Octyl- u. i-Capryl-Alkohols *ders.* 2 1948; Charakteristik d. Verh. d. gesättigt. einwerth. Alkohole gg. — *ders.* 2 1953; Vol. d. Gemische von Alkoholen mit — *ders.* 2 1958.
Bromhydrin, $C_3H_7O_2Br$.
Bromsäure, Einw. von H_2O_2 *S. Tanatar* 1 1015.
Brunnenkresse, s. Nasturtium officinale.
Buttersäure, $C_4H_8O_2$.
Butyryl-Gruppe, C_4H_7O (= C_3H_7. CO.).
Butyl-Gruppe, C_4H_9.

C.

Cadaverin, s. $C_5H_{14}N_2$. α,ε-Diamino-pentan.
Cadmium, Löslichkeit d. Halogensalze d. —; Hydrate ders. *R. Dietz*, 1 90. —-Bromid, Löslichkeit d. Hydrate mit 4 u. 1 Mol. H_2O; Doppelsalz $CdCl_2$, $CdBr_2 + 5H_2O$ *ders.* 1 95. —-Chlorid, Löslichk. d. Hydrate mit 4, $2^1/_2$ u. 1 Mol. H_2O; Nichtexistenz d. Salze $CdCl_2 + 2H_2O$ (von v. Hauer) u. $CdCl_2 + 5H_2O$ (von Worobiew) *ders.* 1 94. —-Hydroxyd, Einw. auf l-Brombernsteinsäure *P. Walden*, 2 1838. —-Jodid, Löslichk. *R. Dietz*, 1 96. —-Nitrat, Löslichk. d. Hydrate mit 9 u. 4 Mol. H_2O *R. Funk*, 1 105.
Caffeïn, $C_8H_{10}O_2N_4$.
Camphen, $C_{10}H_{16}$.
Campheniloldehyd, $C_{10}H_{16}O$.
Campheniloldehydsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
Campheniloldehydsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
Campheniloldehydsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.
Camphenilon, $C_9H_{14}O$.
Camphenilonpinakon, $C_{18}H_{30}O_2$.
Camphenon, $C_{10}H_{14}O$.
Camphenylen, C_9H_{11}.
Camphenylsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.
Campher, $C_{10}H_{16}O$.
Campherarten, Physikal. Eigg. d. — u. verwandt. Körper *J. W. Brühl*, 1 1222.
Campherphoron, $C_9H_{14}O$.
Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$.
Camphocarbonsäure, $C_{11}H_{16}O_3$.
Camphocean, C_8H_{10}.
Camphoceansäure, $C_9H_{16}O_2$.
Camphocen, C_8H_{11}.
Camphocensäure, $C_9H_{14}O_2$
Camphoceonsäure, $C_9H_{14}O_3$.
Campholen, C_9H_{16}.
Campholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
Campholid, $C_{10}H_{16}O_2$.
Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$.
Campholytische Säure, $C_9H_{14}O_2$.
Camphopyrazolon, $C_{11}H_{16}ON_2$.
Camphylamin, $C_{10}H_{19}N$.
Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$.
Caprylalkohol, $C_8H_{18}O$.
Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$.
Carbamino-Gruppe, CH_2ON (= $NH_2.CO$.).
Carbaminsäure, CH_3O_2N.
Carbanilid, $C_{13}H_{12}ON_2$.
Carbanilsäure, $C_7H_7O_2N$.
Carbazid, CH_6ON_4.
Carbazinsäure, $CH_4O_2N_2$.
Carbazol, $C_{12}H_9N$.
Carbim-Gruppe, Negat. Natur d. — *F. Henrich* 1 674.
Carbinol, CH_4O.
Carbodiimide, Additionsreactionen d. — *W. Traube, A. Eyme* 3 3176.
Carbonsäuren, Synthese aromat. — aus Kohlenwasserstoffen od. Phenoläthern mittels Harnstoffchlorid u. $AlCl_3$; Bild. aus d. Amiden deh. N_2O_3 in verd. schwefels. Lsg. *L. Gattermann*, 1 1116; *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1123; Spalt.

aromat. — dch. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1555.
Carbonyl-Gruppe, CO. — Nachweis dch. Condensat. mit Mercaptanen *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1390.
Carbostyril, C_9H_7ON.
Carnaubawachs, Künstl. Darst. von Erdöl aus — *G. Krämer, A. Spilker* 3 2948.
Caro'sches Reagens, Einw.: auf Anilin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1676; auf Ketone; Darst. in versch. Formen *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3625.
Caron, $C_{10}H_{16}O$.
Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$.
Carvenon, $C_{10}H_{16}O$.
Carvomenthol, $C_{10}H_{20}O$.
Carvomenthon, $C_{10}H_{18}O$.
Carvon (Carvol), $C_{10}H_{14}O$.
Carvonreihe, Untersuch. in d. —. (Bild. von Chlor-2-cymol aus Carvomenthol, Carvon, Eucarvon, Carvenon, Dihydrocarvon) *A. Klages, A. Kraith* 3 2550.
Carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O$.
Celloxin, Definit., Bild. bei d. Oxydat. von Cellulose, Vork. in d. Oxycellulosen, Formel, Eig., Spalt. *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2600.
Cellulose, Einw. von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure *Zd. H. Skraup* 2 2413; Darst.; Eig.; Anal.; Einw. von H_2O_2, Säuren, Alkalien, Schweizer's Reagens; Ueberf. in Hydral- u. Acid-Cellulose; Nitrir.; Formel $C_{72}H_{120}O_{60}$ *G. Bumcke, R. Wolffenstein* 2 2493; Darst. von Oxy- — aus versch. —-Arten *O. v Faber, B. Tollens* 3 2590.
Cer-Bromid u. -Chlorid, Mol. Susceptibilität *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3346; Darst. von wasserfreiem — aus d. Sulfid, Eig., Anal. *W. Muthmann, L. Stützel* 3 3416, 3418. —-Oxysulfuret, (von Mosander) Nichtexistenz *dies.* 3 3415. —-Sulfat, Ueberf. in d. Sulfid, Chlorid u. Bromid *dies.* 3 3414. —-Sulfid, Darst. aus d. Sulfat; Eig., Anal., spec. Gew., Ueberf. in d. Chlorid u. Bromid; Nichtexistenz d. krystallisirt. — von Mosander *dies.* 3 3413.
Cerit (von Riddarhyttan) Quantitat. Analyse *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2676.
Ceritmetalle, Reindarstell. d. — *C. v. Scheele* 1 409; Analyse *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2675.
Cevadin, $C_{32}H_{49}O_9N$.
Cevin, $C_{27}H_{43}O_8N$.
Chalkon, $C_{15}H_{12}O$ (Bezeichn. f. Benzalacetophenon) *St. v. Konstanecki, J. Tambor* 2 1923.
Chinacetophenon, $C_8H_8O_3$.
Chinaldin, $C_{10}H_9N$.
Chinaldinsäure, $C_{10}H_7O_2N$.
Chinazolin, $C_8H_6N_2$.
Chinazolinverbindungen aus Methyl-5-amino-2-Benzophenon, bezw. -Benzhydrol *G. Hanschke* 2 2021.
Chinazolon, $C_8H_6ON_2$.
Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$.
Chinobenzimidazol, $C_{13}H_{11}N_3$.
Chinocumarilsäure, $C_{12}H_7O_3N$.
Chinocumarin, $C_{12}H_7O_2N$.
Chinolin, C_9H_7N.
Chinolon, C_9H_7ON.
Chinon, $C_6H_4O_2$.
Chinone, Farbreactt. von Indonen u. — mit Malonsäurederivaten. II. *C. Liebermann* 1 260; Verb. d. Malonestergruppe gg. halogenirte — u. Indone. III. *ders.* 1 916; Condensat. von Benzhydrolen mit *p*- — u. *p*-chinoïd. Verbb. *R. Moehlau, V. Klopfer* 2 2146; Addit. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Seel* 2 2292.
Chinonhydrazone, Auffass. d. freien *o*- u. *p*-Oxyazokörper als —, Hydrate d. — *A. Hantzsch* 1 592; *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3089.

Chinonimidfarbstoffe, Condensat. mit Benzhydrolen *R. Moehlau, V. Klopfer* 2136.
Chinoxalin, $C_8H_6N_2$.
Chinoxalinreihe, Verbb. d. — (aus *o*-Aminophenyl-*m*-xylylketon) *A. Drawert* 1 1259.
Chinonoxime, α-Oximinoketone u. — als Pseudosäuren, Const. d. — u. ihrer Salze *A. Hantzsch* 1 594; *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3101.
Chlor, Gehalt d. Platanenblätter an — während d. Wachsens u. Absterbens *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2579; quantitat. Trenn. von Jod dch. Einw. von Formaldehyd auf AgCl u. AgJ *L. Vanino, O. Hauser* 3 3615.
Chloral, C_2HOCl_3.
Chloralkalien, Bedeut. d. — für d. Abscheid. d. Phosphorwasserstoffs aus d. Roh-Acetylen *Chr. Göttig* 2 1879.
Chlorjod-Additionsproducte gemischt. Glyceride *R. Henriques, H. Künne* 1 387.
Chloroform, $CHCl_3$.
Chlorphosphine, Darst., Eig., Anal. von — d. aliphat. Reihe *F. Guichard* 2 1572.
Chlorpurine, Darst. u. Umwandl. *E. Fischer* 1 454.
Chlorsäure, Löslichk. d. K-Salzes in Wasser bei versch. Tempp. *Br. Pawlewski* 1 1041.
Chlorstickstoff, Darst. von Stickstoffwasserstoffsäure aus — u. Hydrazin *S. Tanatar* 2 1899; Schädlichk. d. — -Dämpfe *W. Hentschel* 2 1878.
Cholalsäure, $C_{24}H_{40}O_5$.
Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$.
Chromtetroxyd-ammoniak, Einw. von KCN, krystallograph. Untersuch. (Zirngiebl) *O. F. Wiede* 1 378, 386.
Chromtetroxyd-cyanwasserstoffsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, krystallograph. Untersuch. d. K-Salzes (Zirngiebl) *O. F. Wiede* 1 378, 386.
Chromylchlorid, Eig., Einw. auf aromat. Kohlenwasserstoffe (Étard-sche React.) *M. Weiler* 1 1050; Einw. auf d. aus *p*-Bromtoluol u. Na entsteh. Gemisch von Kohlenwasserstoffen *ders.* 1 1059.
Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$.
Chrysean, $C_4H_5N_3S_2$.
Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$.
Chrysinderivate, Versuche zur Darst. von — *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2260; Synthese d. Chrysins *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2448.
Chrysoïdin, s. $C_{12}H_{13}N_4$, Diamino-2,4-azobenzol, Chlorhydrat d. —.
Ciliansäure, $C_{20}H_{30}O_{10}$.
Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$.
Cinchoninsäure, $C_{10}H_7O_2N$.
Cinnamenyl-Gruppe, C_8H_7 (= $C_6H_5.CH:CH$.)
Cinnamoyl-Gruppe, C_9H_7O (= $C_6H_5.CH:CH.CO$).
Cinnamyl-Gruppe[1]), C_9H_9 (= $C_6H_5.CH:CH.CH_2$.)
Cinnamyliden-Radical, C_9H_8 (= $C_6H_5.CH:CH.CH$:).
Citral, $C_{10}H_{16}O$.
Citramalsäure, $C_5H_8O_5$.
Citriodoraldehyd, $C_{10}H_{16}O$.
Citronellal, $C_{10}H_{18}O$.
Citronenöl, Nachweis von Citronellal im — *F. Tiemann* 1 822.
Cocaïn, $C_{17}H_{21}O_4N$.
Codeïn, $C_{18}H_{21}O_3N$.
Colchicin, $C_{22}H_{25}O_6N$.
Colloïdsubstanzen, Sieden wss. colloïd. Salzlsgg. *F. Krafft* 2 1584;

[1]) Anm. In der Litteratur wird vielfach die Bezeichnung »Cinnamyl« auch für das Säureradical $C_6H_5.CH:CH.CO$. gebraucht; Letzteres ist im Register als »Cinnamoyl« bezeichnet (analog: »Benzyl« und »Benzoyl«).

Krystallisationsbedingg. colloid. Salzlsgg. *ders.* 2 1596; colloid. Salze als Membranbildner beim Färbeprocess *ders.* 2 1608.

Colophoniumharz, Bild. eines Kohlenwasserstoffs $C_{40}H_{64}$, bezw. $C_{18}H_{28}$ aus —, bezw. Abiëtinsäure *G. Krämer, A. Spilker* 3 2952, 3614.

Conchinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$.

Conglomerat, Definit.; Löslichk. u. Schmelzp. als Kriteria f. racem. Verbb., *ps*-racem. Mischkrystalle u. inact. — *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 537.

Coniin, $C_8H_{17}N$.

Cotarnin, $C_{12}H_{15}O_4N$.

Crooke's Theorie, Gg. die »one band-one element«-Theorie *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2654.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$.

Cumaran, C_8H_8O.

Cumaranon, $C_8H_6O_2$.

Cumaranon-Derivate s. u. Flavon- u. — —.

Cumarilsäure, $C_9H_6O_3$.

Cumarin, $C_9H_6O_2$.

Cumarine, Studien üb. —. I. Verh. d. Aminophenole gg. Acetessigester *H. v. Pechmann* 3 3681; II. *p*-Dimethylamino-β-methyl-cumarin u. einig. Homologe *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3690; III. *p*-Amino-β-methylcumarin *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3696. — Einw. von *m*-Aminophenol auf Acetessigester *dies.* 3 3699.

Cumaron, C_8H_6O.

Cumenol, $C_9H_{12}O$.

Cumidin, $C_9H_{13}N$.

Cumol, C_9H_{12}.

Cumyl-Rest, C_9H_{11}.

Cyanamide, Ueberf. in Alkyl-*i*-Harnstoffe *J. Stieglitz, R. H. Mc Kee* 2 1494; Darst. dialkylirt. — aus Bromcyan u. sec. Aminen, Ueberf. in asymm. dialkylirt. Thioharnstoffe *O. Wallach* 2 1872; Verh. gg. Methylenverbb. *W. Traube, A. Eyme* 3 3176.

Cyan-Radical, CN.

Cyan-Verbindungen, Bestimm. d. Constitut. von —·— u. *i*-—·— *A. Hantzsch* 1 591.

Cyanurverbindungen, Constitut. d. — *O. Diels* 1 691.

Cyanurwasserstoff, $C_3H_3N_3$.

Cyclomerie, Definit., Vork. bei d. Campherarten *J. W. Brühl* 1 1227.

Cymol, $C_{10}H_{14}$.

D.

Daphnetin, $C_9H_6O_4$.

Dehydrocamphenylsäure, $C_{10}H_{14}O_2$.

Dehydrocholsäure, $C_{24}H_{34}O_5$.

Dehydroschleimsäure, $C_6H_4O_6$.

Desmotropie, Ueber drei Fälle von — (Benzyliden- u. Aethyliden-Acetessigester, Additionsprod. von Carvon + Acetessigester + HCl) *P. Rabe* 1 84; s. a. Tautomerie.

Desoxybenzoïn, $C_{14}H_{12}O$.

Desoxycaffeïn, $C_8H_{10}ON_4$.

Desoxycinchonin, $C_{19}H_{22}N_2$.

Desoxyconchinin, $C_{20}H_{24}ON_2$.

Desoxytheobromin, $C_7H_{10}ON_4$.

Dextrin, Vergähr. von — dch. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 2 2090.

Diacetonamin, $C_6H_{13}ON$.

Diacipiperazin, $C_4H_6O_2N_2$.

Diäthylendisulfidthetin, $C_6H_{10}O_2S_2$.

Dialkylanilinoxyde, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 344; Erwider. an R. Wolffenstein *E. Bamberger* 1 1159.

Dialkyl-chlor-phosphine, Bild., Eig. *F. Guichard* 2 1581.

Diamine, Einw. von Formaldehyd auf *o*-— (*o*-Phenylendiamin) *O. Fischer* 1 245; Darst. tert. Aniline u. tetraalkylirt. aromat. — (aus d. Ammoniumsalzen u. NH_3) *J. Pinnow*

2 1401; Nitrir. tert. aromat. — mittels N_2O_3 *C. Häussermann, E. Bauer* 2 1912.

Dianhydroverbindungen, Definit., Bild. aus (β)-ö-Acylaminophenylbenzimidazolen *St. v. Niementowski* 2 1456, 1492.

Diatomeen s. Bacillariaceen.

Diazoaminooxyde s. Azoaminooxyde.

Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$.

Diazobenzolsäure, $C_6H_6O_2N_2$.

Diazobenzolsäuren, Bild. aus *n*- u. *i*-Diazotaten *A. Hantzsch, M. Schümann* 2 1720.

Diazogruppe, Ersatz doh. d. Sulfinrest *L. Gattermann* 1 1136.

Diazohydrate, Constitut., Verh. gg. NH_3 *A. Hantzsch* 1 588, 592.

anti-Diazohydrate u. prim. Nitrosamine *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1703.

ps-Diazohydrate, Bezeichn. d. aromat. Nitrosamine als — *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1705.

Diazoniumformel, Z. Gesch. d. — *A. Hantzsch* 2 1717, 3 3135; *E. Bamberger* 2 2043, 3 3633.

Diazoniumverbindungen, Bildungsgeschw. von Azofarbstoffen aus Dialkylanilinen u. Diazobenzolsulfosäure bezw. — in Ggw. versch. Säuren *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 356, 365.

Diazotate, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1703; Geschichtl. üb. d. Verh. d. — gg. Benzoylchlorid u. Na-Amalgam, sowie bei d. Oxydat. zu Diazobenzolsäuren u. Kuppel. zu Farbstoffen *A. Hantzsch* 2 1718.

i-Diazotate, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1705; Gesch., Einw. von Benzoylchlorid u. Na-Amalgam auf —, Oxydat. zu Diazobenzolsäuren, Kuppel. zu Farbstoffen *A. Hantzsch* 2 1717.

Diazothiazolhydrate, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1710.

Diazotierungsprocess, z. Kenntnis d. — (Quantitat. Bestimm. d. Geschw. d. —) *A. Hantzsch, M. Schümann* 2 1691.

Diazourethane, Erkenn. d. sog. Nitrosoalkylurethane als — *A. Hantzsch* 2 1706, 3 3148; *J. W. Brühl* 2 2177.

Diazoverbindungen, Constitut. d. — u. ihrer Salze *A. Hantzsch* 1 588, 592; Einw. auf Oxime *E. Bamberger* 2 1546; neue Klasse von — (Triazolene) *E. Bamberger* 2 1773; Norm. — als Pseudodiazoniumverbb. *A. Hantzsch* 3 3132.

Diazoxol, $C_2H_2ON_2$.

Dibenzhydroximsäure s. $C_7H_7O_2N$, Benzhydroximsäure, Benzoylverb. d. —.

Dicarbintetracarbonsäure, $C_8H_4O_8$.

Dicarboxyglutaconsäure, $C_7H_6O_8$.

Dicarvelol, $C_{20}H_{34}O_2$.

Dicarvelon, $C_{20}H_{30}O_2$.

Dichinoyl, $C_6H_2O_4$.

Dichlorhydrin, $C_3H_6OCl_2$.

Dielektricitätsconstante, Bezieh. d. tautomerisirend. Kraft von Lösungsmitteln z. Dissociationsvermög. u. d. — ders. *J. W. Brühl* 2 2328.

Digitaligenin, $C_{22}H_{30}O_3$.

Digitaline cristallisée (von Adrian & Co.) Verh. gg. NaOH *H. Kiliani* 2 2200.

Digitalonsäure, $C_7H_{14}O_6$.

Digitalose, $C_7H_{14}O_5$.

Digitoflavon, $C_{15}H_{10}O_6$.

Digitogenin, $C_{30}H_{48}O_6$ (früher $C_{15}H_{24}O_3$).

Digitogensäure, $C_{28}H_{44}O_8$ (früher $C_{14}H_{22}O_4$).

Digitonin, $C_{54}H_{92}O_{28}$ (früher $C_{27}H_{46}O_{14}$).

Digitosäure, $C_{26}H_{42}O_7$ (früher $C_{13}H_{20}O_3$).

Digitoxigenin, $C_{23}H_{32}O_4$.
Digitoxin, $C_{34}H_{54}O_{11}$.
Digitoxinsäure, $C_{34}H_{56}O_{12}$.
Digitoxose, $C_6H_{12}O_4$.
Digitsäure, $C_{20}H_{32}O_8$ (früher $C_{10}H_{16}O_4$).
Dihydro-*i*-indole, Versuche z. Darst. aus Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylenbromid *K. Auwers* 3 3000.
Dihydroxyanhydroecgonin, $C_9H_{15}O_4N$.
Dihydropyrimidine, Bild. von —-Derivaten: aus Diacetonaminthioharnstoffen *W. Traube, H. Lorenz* 3 3157; aus Amidinen und Mesityloxyd *W. Traube, R. Schwarz* 3 3163.
Diketon-4,7-säuren, Darst. einbas. — (aus Furfural-Aceton u. -Acetophenon)- *E. A. Kehrer, P. Igler* 1 1176.
gem-Dimethylgruppe, Umwandl. in 2 getrennte, *o*- ständ. Methyle *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2430.
Dinaphtoprasindon, $C_{26}H_{16}ON_2$.
Dinicotinsäure, $C_7H_5O_4N$.
Dinitroparaffine, Eig., Constitut. d. — u. ihrer Salze *A. Hantzsch, A. Veit* 1 610.
Dioximhyperoxyde, Bild. aus Hydroximsäurechloriden u. organ. Ag-Salzen *A. Werner, W. Skiba* 2 1657.
Dioxypurine, Geschichte u. Structur d. — *E. Fischer* 1 441, 450.
Dipenten, $C_{10}H_{16}$.
Dipicolinsäure, $C_7H_5O_4N$.
Dipiperidyl, $C_{10}H_{20}N_2$.
Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$.
Dispersion tautom. Verbb. in versch. Solventien *J. W. Brühl* 2 2326.
Diphenacyl, $C_{16}H_{14}O_2$.
Dissertationen, s. Katalog d. Bibliothek, 3 4071.
Dissociation, Grösse d. —-Constanten beim Vorliegen von Ionisationsisomerie *A. Hantzsch* 1 584; Beziehn. d. tautomerisir. Kraft von Lösungsmitteln zu d. —-Vermög. u. d. Dielektricitätsconstante ders. *J. W. Brühl* 2 2328.
Diathen, Aufschliess. dch. Borsäureanhydrid, Anal. *P. Jannasch, H. Weber* 2 1670.
Disulfide, Cycl. — u. Disulfone *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1375.
Disulfone, Z. Kenntniss d. —. I. N-haltige Derivate d. Sulfonals *Th. Posner* 1 1239; II. Aminosulfonal u. Derivate, sowie Homologe dess. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2749; III. Mercaptole u. Disulfone d. Ketonsäuren u. d. aus dens. entsteh., ungesätt., schwefelhaltig. Säuren *Th. Posner* 3 2801; cycl. Disulfide u. — *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1375.
Disulfoxyarsensäure, Bild., Eig., Anal. d. *tert.* Na-Salzes *Le Roy W. Mc Cay* 2 2472.
Dithiobiuret, $C_2H_5N_3S_2$.
Dithiobiurete. Constitut. d. Condensationsprodd. mit Aldehyden u. Ketonen *E. Fromm, E. Philippe* 1 885.
Dithiocarbaminsäure, CH_3NS_2.
Dithiocarbaminsäuren, Umwandl. von —-Estern in Imino-dithiokohlensäureester *E. Fromm, M. Bloch* 2 2212; Bild. aromat. —, Umwandl. in Thioharnstoffe *A. Hugershoff* 2 2246.
Dithiocarbazinsäure, $CH_4N_2S_2$.
Dithiocarbazinsäureester, Ueberf. in Dithiokohlensäureesterphenylhydrazone dch. Alkylir. *M. Busch, E. Lingenbrink* 3 2620.
Dithiokohlensäureester, Bild. v. Hydrazonen d. — bei d. Alkylir. von Dithiocarbazinsäureestern *M. Busch, E. Lingenbrink* 3 2620.
Dithiosalicylsäure, $C_{14}H_{10}O_4S_2$.
Dixanthogenverbindungen, Darst. ungesättigt. Kohlenwasserstoffe aus Xanthogenaten u. — *L. Tschugaeff* 3 3333.
Dixgeninsäure, $C_{22}H_{34}O_5$.

Doebner'sche Synthese, Erklär. d. — von α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren u. Chinaldin *K. Garzarolli-Thurnlackh* 2 2274.
Doppelbindung, Litteraturübersicht üb. d. Verleg. d. —, Versuche mit Citral *F. Tiemann* 1 110.
Dulcit, $C_6H_{14}O_6$.
Durol, $C_{10}H_{14}$.
Dynamische Untersuch. üb. d. Bild. d. Azofarbstoffe. III. (Bezieh. zwischen d. Bildungsgeschw. d. Azofarbstoffe u. d. Stärke d. angewandt. Säuren; Farbstoffbild. aus Salzen tert. Amine u. Diazoniumsalzen; Geschwindigk. d. Farbstoffbild. in einem heterogenen System) *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 355.

E.

Ecgonin, $C_9H_{15}O_3N$.
Eisen, Fehlerquellen bei d. elektrolyt. Bestimm. d. —; C-, bezw. C- u. P-Gehalt d. elektrolyt. abgeschied. — *S. Avery, B. Dales* 1 64; Entgegn. an S. Avery u. B. Dales *H. Verwer, F. Groll* 1 806; Entgegn. an H. Verwer u. Fr. Groll; Nachweis d. — mittels d. Rhodanreact. in Ggw. von Oxalsäure *S. Avery, B. Dales* 2 2233; quantitat. Trenn. d. — von Al *E. A. Wülfing* 2 2217; Schädlichk. d. Zusatzes von — bei d. Lassaigne'schen Stickstoffprobe; Darst. von Alkalicyaniden mittels d. Luftstickstoffs bei Ggw. von — *E. Täuber* 3 3150. —-Chlorid, Organ. Synthesen mittels —. II. Aufklär. d. Reactionsverlaufes; spec. Wirk. d. — *M. Nencki* 2 2414; vgl. auch *N. Meissel* 2 2419; *A. Gurewitsch* 2 2424; *L. Rózycki* 2 2428; Löslichk. von sublimirt. — in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864. —-Hydroxyd, Herstell. von colloïd. — (nach Graham), Theoret. üb. d. Verwend. d. — beim Färben *F. Krafft* 2 1613. —-Oxydnitrat, Löslichk. d. Hydrate mit 9 u. 6 Mol. H_2O *R. Funk* 1 101. —-Sulfür, Krystallograph. Ident. d. künstl. — mit Troilit u. Magnetkies *G. Linck* 1 895.
Eisen-Reaction Colorimetr. Untersuch. d. — d. Acetessigesters u. ähnl. Verbb. in versch. Lösungsmitteln *W. Wislicenus* 3 2837; — in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2865.
Eiweisskörper, Abspalt. von Zucker aus — *F. Blumenthal, P. Meyer* 1 274.
Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.
Elaïdodistearin, $C_{57}H_{108}O_6$.
Elektrische Spannungsreihe d. Radicale *R. Abegg* 1 293.
Elektrolyse, Fehlerquellen bei d. elektrolyt. Bestimm. d. Eisens *S. Avery, B. Dales* 1 64, 2 2233; *H. Verwer* u. *F. Groll* 1 806; Anwend. von Elektroden aus Platindrahtgewebe bei d. elektrolyt. Metallfäll. *Cl. Winkler* 2 2192; elektrolyt. Reduct. von Säureamiden zu Alkylaminen u. d. Caffeïns zu Desoxycaffeïn *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 68, 3 3206; elektrolyt. Reduct. d. Theobromins zu Desoxytheobromin *J. Tafel* 3 3194.
Enol- u. Keto-Formen, Darst., Isolir. von —-— d. Alkylidenbisacetessigester u. d. Condensationsprod. aus Carvon + Acetessigester + HCl *P. Rabe* 1 86; Verh. in versch. Lösungsmitteln, Bezieh. zw. d. Medialenergie von Lösungsmitteln u. d. physikal. Eigg. von —, kryoskop. Verh. *J. W. Brühl* 2 2326; Einfl. d. Lösungsmittel auf — d. Acetessigesters u. ähnl. Verbb. *W. Wislicenus* 3 2838.
Enzyme, Existenz synthetisirend. — *M. Cremer* 2 2063; Spalt. racem. Verbb. mit Hülfe d. — *E. Fischer* 3 3617.
Enzym-Theorie, Vertheidig. d. — — d. alkoh. Gährung ohne Hefe-

zellen gg. H. Abeles (B. 31, 2261) *E. Buchner, R. Rapp* 1 127.
Epichlorhydrin, C_3H_5OCl.
Erbium, Mol. Susceptibilität d. — -Chlorids *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3346.
Erden, Mol. Susceptibilität d. Salze seltener — *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3344.
Erdöl, Zusammenhang d. Bacillariaceen-Wachses mit d. —, Bild. aus versch. Erdwachs-Sorten, Pflanzenwachsen u. Bacillariaceenwachs, Geolog. üb. d. Entsteh. d. —, geg. d. Theorie d. — -Bild. aus d. Fett d. Thierleiber *G. Kraemer, A. Spilker* 3 2940.
Erdwachs, Isolir. von — aus Niedermooren u. d. Seeschlick von Ludwigshof, Eig., Anal., Verh., Bild. von Erdöl aus versch. — -Sorten *G. Kraemer, A. Spilker* 3 2944.
Erstarrungscurve, Anzahl d. — bei racem. Verbb., *ps*-racem. Mischkrystallen u. inact. Conglomeraten *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 539.
Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$.
Erythrit, $C_4H_{10}O_4$.
Erythronsäure, $C_4H_8O_5$.
Erythrose, $C_4H_8O_4$.
Esdragol, $C_{10}H_{12}O$.
Essigsäure, $C_2H_4O_2$.
Ester s. Säureester.
Étard'sche Reaction, Allgemeines üb. d. — *M. Weiler* 1 1050.
Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$.
Eurhodin, $C_{12}H_9N_3$.
Eutropie, Definit. von —, katamerer — u. eutrop. Reihen, Vol. u. Gew. d. Mol. in letzt. *G. Linck* 1 881.

F.

Färbeprocess, Colloïd. Salze als Membranbildner beim — *F. Krafft* 2 1608.
Farbstoffe, Beizenfärbend. Rhodamin- u. *α*-Naphtochinon- — aus Amino-5-salicylsäure *A. Fischer, F. Schaar-Rosenberg* 1 81; vgl. a. u. Azofarbstoffe.
Fehling'sche Lösung, Kupferoxyd-Alkalitartrate u. — — *F. Bullnheimer, E. Seitz* 2 2347.
Fichtenspahn-Reaction, Wesen d. — — *E. u. H. Erdmann* 1 1218 Anm.
Fisetol, $C_8H_8O_4$.
Fittig'sche Synthese, Aufklär. d. — —. III. *p*-Bromtoluol u. Na *M. Weiler* 1 1056.
Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$.
Flavanon, $C_{15}H_{12}O_2$.
Flavindulin s. $C_{26}H_{18}ON_2$, *N*-Phenyl-phenophenanthrazoniumhydroxyd, Chlorid d. —.
Flavon, $C_{15}H_{10}O_2$.
Flavon-Derivate, Darst. von — — u. Cumaranon-Derivaten *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 309; *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 315; *F. Herstein, St. v. Kostanecki* 1 318; *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 321; *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 326; *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1030; *E. Keller, St. v. Kostanecki* 1 1034; *D. Alperin, St. v. Kostanecki* 1 1037; *St. v. Kostanecki, S. Odenfeld* 2 1926; *St. v. Kostanecki, A. Różycki* 2 2257; *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1921, 2260; (Synthese d. Chrysins u. Tectochrysins) *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2448.
Flüssigkeitsdauer, Berechn. d. — d. höh. Paraffine u. Fettsäuren *F. Krafft* 2 1634.
Fluoran, $C_{20}H_{12}O_3$.
Fluorborsäure, Einw. von H_2O_2 auf d. K-Salz. d. — *P. Melikoff, S. Lordkipanidze* 3 3349.
Fluoren, $C_{13}H_{10}$.
Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$.
Fluoresceïnchlorid, $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$.
Fluorhyperborsäure, Darst., Eig., Anal. d. K- u. NH_4-Salzes *P. Melikoff, S. Lordkipanidze* 3 3349:

Bild., Eig., Anal., Constitut. d. Salze $K_2B_2Fl_2O_6 + H_2O$ u. $(NH_4)_2B_2Fl_2O_6 + 3H_2O$, Einw. von H_2O_2 auf d. Salz $K_4B_4Fl_4O_{11}$ *dies.* 3 3510.
Formaldehyd, CH_2O.
Formamidin, CH_4N_2.
Formanilid s. CH_2O_2, Ameisensäure, Anilid d. —.
Formazyl-Radical, $C_{13}H_{11}N_4$.
Formhydroxamsäure, CH_3O_2N.
Formoguanamin, $C_2H_5N_5$.
Formoxim s. CH_2O, Formaldehyd, Oxim d. —.
Formyl-Radical, CHO.
Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$.
Fructose, $C_6H_{12}O_6$.
Fumarsäure, $C_4H_4O_4$.
Furfural-Rest, C_5H_4O (= $C_4H_3O.CH:$).
Furfuran, C_4H_4O.
Furfuranderivate, Synthese aus Chloraceton u. Acetondicarbonester *F. Feist, W. Motz* 2 1766.
Furfurol, $C_5H_4O_2$.
Furfuryl-Radical [1]), C_5H_5O (= $C_4H_3O.CH_2$.)
Furodiazol, $C_3H_2ON_2$.
Furyl-Gruppe [1]), C_4H_3O.

G.

Gadolinium, Mol. Susceptibilität d. — -Chlorids *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3346.
Gährung, Alkoh. — ohne Hefezellen. VIII. Centrifugiren d. Hefepresssaftes, Verb. d. getrocknet. Presssaftes b. Lagern, getrocknet. Hefepresssaft u. lebende Hefe b. Glycerinzusatz. Widerleg. von H. Abeles (B. 31, 2261) *E. Buchner, R. Rapp* 1 127; IX. Erledig. von Detailfragen bezw. — *dies.* 2 2086.
Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Galactose, $C_6H_{12}O_6$.
Galanga-Wurzel, Krystallin. Bestandth. d. — *G. Ciamician, P. Silber* 1 861.
Gallenfarbstoff, Ueb. d. Blut- u. — *W. Küster* 1 677.
Gallocyanin, s. $C_{15}H_{19}O_5N_2$, Dimethylamino-oxyphenoxazoncarbonsäure.
Gartenkresse s. Lepidium sativum.
Geranial s. $C_{10}H_{16}O$, Citral.
Geraniol, $C_{10}H_{18}O$.
Geraniolen, C_9H_{16}.
Gerberei, Theorie d. — *F. Krafft* 2 1622.
Germanium, Geschichtl. üb. d. Entdeck. d. — *Cl. Winkler* 1 307.
Gesteinsanalyse, Analyse von Keupermergeln *E. A. Wülfing* 2 2214.
Glas, Ausdehnungscoëff. d. gewöhnl. u. Jenenser — bei niedrig. Tempp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1417.
Globomorph, Definit. *F. Krafft* 2 1596, 1608.
Gluconasturtiin, s. Gluconasturtiinsäure, $C_{15}H_{21}O_9NS_2$, K-Salz d. —.
Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Glucose, $C_6H_{12}O_6$.
Glucotropäolin s. $C_{14}H_{19}O_9NS_2$, Glucotropäolinsäure, K-Salz d. —.
Glucuronsäure, $C_6H_{10}O_7$.
Glutaconsäure, $C_5H_6O_4$.
Glutamin, $C_5H_{10}O_3N_2$.
Glutaminsäure, $C_5H_9O_4N$.
Glutarsäure, $C_5H_8O_4$.
Glutarsäure-Reihe, Condensat. von Oxalester mit Estern d. — *W. Dieckmann* 2 1930.
Glyceride, Vork. gemischt. — im Pflanzenreich, Chlorjod-additionsprodd. ders. *R. Henriques, H. Künne* 1 387.
Glycerin, $C_3H_8O_3$.
Glycerinaldehyd, $C_3H_6O_3$.

[1]) Anm. In der Literatur werden die Bezeichnungen »Furyl« und »Furfuryl« ziemlich willkürlich für die Radicale C_4H_3O und $C_4H_3O.CH_2$ gebraucht. Im Register sind die Bezeichnungen im Sinne der obigen Unterscheidung gebildet.

Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$.
Glycerose, $C_3H_6O_3$.
Glycid, $C_3H_6O_2$.
Glycin, Glykocoll, $C_2H_5O_2N$.
Glykogen, Bild. von — im Hefepresssaft *M. Cremer* 2 2062.
Glykol, $C_2H_6O_2$.
Glykolsäure, $C_2H_4O_3$.
Glyoxal, $C_2H_2O_2$.
Glyoxalin, $C_3H_4N_2$, s. Imidazol.
Glyoxim, $C_2H_4O_2N_2$.
Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$.
Gold, Quantitat. Bestimm. mittels H_2O_2, Empfindl. d. wichtigsten —-Reactt., Trenn. von Pt u. Ir *L. Vanino, L. Seemann* 2 1968; abnorm zusammengesetzte —-Salze organ. Basen *G. Fenner, J. Tafel* 3 3220.
Graphit, Untersuch. üb. d. — (Graphitsäure) *L. Staudenmaier* 3 2824.
Graphitsäure, Darst. aus Ceylon- u. böhm. Graphit f. Vorlesungszwecke u. in grösserer Menge *L. Staudenmaier* 1 1394; Darst. aus Ceylongraphit u. Graphit von d. Kleinitz, Eig., chem. Natur, Verh. beim Erhitzen, Oxydat. u. Reduct., Theoret. (Auffass. als Chinonderivat) *ders.* 3 2824.
Guanidin, CH_5N_3.
Guanidin-Derivate d. Mesityloxyds u. Phorons *W. Traube, R. Schwarz* 3 3163; Harnstoff- u. —— d. Diacetonamins *W. Traube, M. Schall* 3 3174.
Guanin, $C_5H_5ON_5$.

H.

Halogene, Berechn. d. in halogen. Verbb. eingetret. —-Atome *A. Klages, A. Kraith* 3 2553 Anm.
Halogenwasserstoffsäuren, Spaltbark. von Homologen d. Benzophenons doh. — *M. Weiler* 2 1908.
Hämatin, $C_{32}H_{32}O_4N_4Fe$.
Hämatinsäure, Dreibasische, $C_8H_{10}O_6$.
Hämatinsäure, Zweibasische, $C_6H_9O_4N$.
Hämatoporphyrin, $C_{16}H_{18}O_3N_2$.
Halogensauerstoffsäuren, Verhgg. H_2O_2 *S. Tanatar* 1 1013.
Harnsäure, $C_5H_4O_3N_4$.
Harnstoff, CH_4ON_2.
Harnstoffchlorid, CH_3ONCl.
Harnstoff- u. Thioharnstoff-Derivate aus Diacetonamin *W. Traube, H. Lorenz* 3 3156; —- u. Guanidin-Derivate d. Diacetonamins *W. Traube, M. Schall* 3 3174.
Harzöl, Bild. eines Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{32}$ aus Colophoniumharz, bezw. Abiëtinsäure *G. Krämer, A. Spilker* 3 2952; Bericht. d. Formel $C_{42}H_{62}$ in $C_{18}H_{28}$ *dies.* 3 3614.
Hefe, Verh. d. getrocknet. Hefepresssaftes u. lebend. — bei Glycerinzusatz, Gährwirk. bei 100° getrocknet. — *E. Buchner, R. Rapp* 1 131; Verh. d. Glycerinaldehyds u. Dioxyacetons gg. — *O. Emmerling* 1 542; Verh. d. Aepfelsäure gg. — *ders.* 2 1918; künstl. Anreicher. d. — an Zymase *R. Albert* 2 2372.
Hefepresssaft, Centrifugiren d. —, Verh. d. getrockneten — b. Lagern, getrocknet. — u. lebende Hefe b. Glycerinzusatz, — u. antiseptt. Mittel, Erhitzen von getrocknet. Hefe u. getrocknet. —, Vergänglichk. d. Gährwirk. d. —, analyt. Daten üb. einig. —, allgem. Eig. *E. Buchner, R. Rapp* 1 129, 2 2086; Glykogenbild. im — *M. Cremer* 2 2062; Darst. aus regenerirt. Hefe *R. Albert* 2 2372.
Helium, Chem. Natur, Bezieh. z. period. System *B. Brauner* 1 708.
Hemellithol, C_9H_{12}.
Hemellithylsäure, $C_9H_{10}O_2$.
Hemimellithsäure, $C_9H_6O_6$.
Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$.
Heteromorphie, Definit., Bezieh. zw. d. relat. Gew. d. Krystallmol. heteromorph. Modificat. zu einand.;

heteromorph. Modificat. d. Phosphors u. Arsens *G. Linck* 1 885.
Heteroxanthin, $C_6H_6O_2N_4$.
Hexamethylenring, Lager. d. C-Atome im — *A. Werner, H. E. Conrad* 3 3046.
cyclo-Hexenone, Verh. bei d. Reduction *C. Harries, F. Kaiser* 1 1322; Ueberf. in Oxaminoxime *C. Harries, I. Matfus* 1 1340.
Hexosen, Abspalt. aus Albumin *F. Blumenthal, P. Meyer* 1 274.
Hippophaë rhamnoïdes, Darst. von Aepfelsäure u. Mannit aus d. Beeren von — *H. Erdmann* 3 3351
Hippursäure s. $C_9H_9O_3N$, Aminoessigsäure, Benzoylverb. d. —.
Holz, Darst. von Oxycellulosen aus — dch. Einw. von Salpetersäure *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2590.
Holzgeist s. CH_4O, Methylalkohol.
Homophtalsäure, $C_9H_8O_4$.
Homoterpenylsäure, $C_9H_{14}O_4$.
Humulen, $C_{15}H_{24}$.
Hydantoïn, $C_3H_4O_2N_2$.
Hydantoïnsäure, $C_3H_6O_3N_2$.
Hydralcellulose, Darst., Eig., Anal., Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$, Verh. gg. Fehling'sche Lsg., Phenylhydrazon, Einw. von Alkalien, Spalt. in Cellulose u. Acidcellulose, Nitrir. *G. Bumcke, R. Wolffenstein* 2 2496.
Hydrastin, $C_{21}H_{21}O_6N$.
Hydrate, Hydratbild. als Vorstufe d. Ionisirung, Bild. abnormer — bei Körpern mit labilen Atomgruppen *A. Hantzsch* 1 584 Anm., 589; Constitut. d. »abnormen« — von Oxyazokörpern (Chinonhydrazonen) *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3096.
Hydrazin, Di-, Tri- und Tetra-Acetyl-Derivate, Eig., Anal. ders., Ueberf. von Acyl-Hydrazinen in Furodiazol-, Pyrrodiazol- u. Thiodiazol-Derivate *R. Stollé* 1 796, 797; Ueberf. in Hydrazinsulfosäure *ders.* 1 799; Darst. von Stickstoffwasserstoffsäure aus Chlorstickstoff u. — *S. Tanatar* 2 1399; Einw. auf Thiocarbanilid u. Di-*p*-chlorthiocarbanilid *M. Busch* 3 2815.
Hydrazine, Unsymm. Derivate d. Phenyl- — *H. Rupe, H. Labhardt* 1 10; Einw. auf Senföle *W. Marckwald* 1 1083; Condensat. unsymm. disubstituirt. — mit aromat. Aldehyden *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3060; Einw. von Nitrosoarylen auf asymm. alkylirte aromat. — *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3554.
Hydrazinsulfosäure, Bild., Eig., Einw. von Benzaldehyd *R. Stollé* 1 799.
Hydrazobenzol, $C_{12}H_{12}N_2$.
Hydrazone, Spalt. dch. Formaldehyd *O. Ruff, G. Ollendorff* 3 3236.
Hydrindenglykol, $C_9H_{10}O_2$.
Hydrindon, C_9H_8O.
Hydrocellulose, Chem. Natur d. — *G. Bumcke, R. Wolffenstein* 2 2493.
Hydrochinon, $C_6H_6O_2$.
Hydrocinnamoïn, $C_{18}H_{18}O_2$.
Hydrodigitosäure, $C_{26}H_{44}O_6$ (früher $C_{13}H_{22}O_3$).
Hydrofluoransäure, $C_{20}H_{14}O_3$.
Hydrographitsäure (von Berthelot), Chem. Natur d. — *L. Staudenmaier* 3 2826.
Hydrole, Condensat. mit *p*-Chinonen u. *p*-chinoïd. Verbb. *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2146.
Hydroresorcin, $C_6H_8O_2$.
Hydroresorcine, Ueberf. in Glutarsäuren *D. Vorländer, M. Kohlmann* 2 1878; vgl. auch *G. Komppa* 2 1421.
Hydroxamsäuren, Verh. d. Chloride bei d. Einw. von Aminen, Alkalien, Ag-Salzen von Carbonsäuren, beim Erhitzen u. Aufbewahren *A. Werner, C. Bloch* 2 1975.
Hydroximsäuren, Einw. von organ. Ag-Salzen auf d. Chloride d. — *A. Werner, W. Skiba* 2 1655.

Hydroxycaffein, $C_8H_{10}O_3N_4$.
Hydroxylamin, Oxydirende Wirkk. d. —, Verh. gg. SO_2, PCl_5, H_2O_2, Constitut. *S. Tanatar* 1 241; Verh. gg. SO_2 *F. Raschig* 1 394; Constitut. *J. W. Brühl* 1 507; Verh. gg. SO_2, Constitut. (Entgegn. an Raschig u. Brühl) *S. Tanatar* 1 1016; Nachweis dch. Ueberf. in Benzhydroxamsäure *E. Bamberger* 2 1805; Bereit. ammoniakal. Cuprolsg. mit — z. Nachweis d. Acetylens *L. Hosvay* v. *Nagy Ilosva* 3 2697; Bild. aus Iminodihydroxamsäure *E. Bamberger, J. Müller* 3 3552.
Hydroxylamino-Gruppe, NH_2O.
Hydroxylgruppen, Nachweis: in Verbb. mit labilen Atomgruppen *A. Hantzsch* 1 586; in Phenolbromiden dch. Phenylcyanat *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3301; Einfl. d. Stellung z. Chromophor auf d. Färb. isom. Verbb. *St. Kostanecki, J. Tambor* 2 1921.
Hydurinphosphorsäure, $C_4H_9O_3N_4P$.
Hyperchlorsäure, Einw. von H_2O_2 *S. Tanatar* 1 1014; mol. Leitfähigk. d. Hg-Salzes *H. Ley, H. Kissel* 2 1362.
Hyperchromsäure, Einw. von KCN Anal. d. Verb. $CrO_7K + H_2O_2$ *O. F. Wiede* 1 383.
Hyperjodsäure, Einw. von H_2O_2 *S. Tanat* 1015.
Hyperoxyde, Darst. von Keton— mittels d. Caro'schen Reagens u. Umlagor. ders. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3627.
Hyperschwefelsäure, Einw. d. K-Salzes auf aromat. Kohlenwasserstoffe *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 432; Einw. auf Alkylgruppen *dies.* 2 2531.
Hypochlorite, Einw. von H_2O_2 *S. Tanatar* 1 1013.
Hypoxanthin, $C_5H_4ON_4$.

I.

Imidazol, $C_3H_4N_2$.
Imidazolon, $C_3H_4ON_2$.
Iminoäther, Umlagor. in N-alkylirt. Säureamide *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 40.
Iminobiazolon, $C_2H_3ON_3$.
Iminobiazolonylmercaptane, Bild. aus *anti*-Thiosemicarbaziden *W. Marckwald* 1 1081.
Iminodihydroxamsäure, $C_2H_6O_4N_2$.
Imino-dithiokohlensäureester, Bild. aus Dithiocarbaminsäureestern *E. Fromm, M. Bloch* 2 2212.
Indazol, $C_7H_6N_2$.
Indazolon, $C_7H_6ON_2$.
Indazolone, Synthese von —, u. Phentriazinen *A. König, A. Reissert* 1 782.
Indazoltriazolen, $C_7H_4N_4$.
Inden, C_9H_8.
Indicator-Reactionen zum Nachweis echter Säuren *A. Hantzsch* 3 3074.
Indol, C_8H_7N.
Indol-Derivate, Versuche z. Bild. von — aus *p*-Nitrophenylhydrazonen *E. Hyde* 2 1816.
Indon, C_9H_6O.
Indone, Farbreact. von — u. Chinonen mit Malonsäurederivaten II. *C. Liebermann* 1 260; Verh. d. Malonestergruppe gg. halogenirte — u. Chinone III. *ders.* 1 9
Indophenazin, $C_{14}H_9N_3$.
Indophenol, $C_{12}H_9O_2N$.
Indoxyl, C_8H_7ON.
Ionisation, Bezieh. zw. Tautomerisat. u. — *J. W. Brühl* 2 2329.
Ionisationsisomerie, Definit., Vork. bei Nitroparaffinen *A. Hantzsch* 1 582; Kriterien f. d. Vorliegen von — *ders.* 3 3088; Vork. bei Oximinoketonen u. Chinonoximen *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3102.
Iridium, Trenn. von Au mittels H_2O_2 *Vanino, L. Seemann* 2 1972.

Isatin, $C_8H_5O_2N$.
Isatosäure, $C_8H_7O_4N$.
Isatosäure (von Kolbe) s. $C_8H_5O_3N$, Isatosäureanhydrid.
Isoparaffine, Verh. gg. Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* 2 1443.

J.

Japanwachs, Künstl. Bild. von Erdöl aus — *G. Krämer, A. Spilker* 3 2948.
Jasminblüthenöl, I. u. II. Bestandth. d. ätther. —, Gehalt versch. Jasminpomaden an — *A. Hesse, F. Müller* 1 565, 765; III. Vork. von Indol, Anthranilsäuremethylester u. Jasmon im —, Zus. *A. Hesse* 3 2611.
Jasminpomade, Verf. zur Bestimm. d. Werthes u. d. etwaig. Verfälsch. d. — *A. Hesse, F. Müller* 1 566.
Jasmon, $C_{11}H_{16}O$.
Jod, Quantitat. Trenn. von Chlor dch. Einw. von Formaldehyd auf AgCl u. AgJ *L. Vanino, O. Hauser* 3 3615.
Jodoform, CHJ_3.
Jodsäure, Bild. aus Perjodaten mittels H_2O_2 *S. Tanatar* 1 1015.
Jodwasserstoffsäure, Spalt. aromat. Carbonsäuren dch. — *A. Klages, G. Lickroth* 2 1556; Spalt. von Homologen d. Benzophenons dch. — *M. Weiler* 2 1908.
Jod-Zahl, Theoret. üb. d. — —, Darst. von Chlorojodiden *R. Henriques, H. Künne* 1 387.
Jonen, $C_{13}H_{18}$.
Jonon, $C_{13}H_{20}O$.

K.

Kämpferid, $C_{16}H_{12}O_6$.
Kairolin, $C_{10}H_{13}N$.
Kalium, Gehalt d. Platanenblätter an — während d. Wachsens u. Absterbens *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2579. —-Bromid, Löslichk., elektr. Leitfähigk. *P. Walden* 3 2864. —-Hydroxyd, Einw. auf aromat. Ketone *A. Klages, G. Lickroth* 2 1551. —-Jodid, Löslichkeit, elektr. Leitfähigk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2, Leitfähigk. in Wasser bei 0° *P. Walden* 3 2864. —-Persulfat, Einw.: auf aromat. Kohlenwasserstoffe *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 432; auf Alkylgruppen *dies.* 2 2531. —-Rhodanid, Elektr. Leitfähigk. in flüss. SO_2 u. in Wasser bei 0°, Mol.-Gew. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2865.
Kalk, Geh. d. Platanenblätter an — während d. Wachsens u. Absterbens *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2579.
Kampfer / Kampher } s. Campher.
Kapuziner-Kresse, s. Tropäolum majus.
Katalog der Bibliothek 3 4059.
Keto-*i*-camphoronsäure, $C_{10}H_{14}O_7$.
Ketocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$.
Ketocumaran, $C_8H_6O_2$.
Keto-Gruppe, CO.
Keto-Formen, s. u. Enol-Formen.
Ketone, Polymerisir. hydroaromat. — *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 418; Bild. bei d. Étard'schen React. *M. Weiler* 1 1050; Verh. α,β-ungesättigt. — bei d. Reduct. u. gg. Hydroxylamin *C. Harries* 1 1315; *C. Harries, F. Kaiser* 1 1320; Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1384; Verh. aromat. — gg. Phosphorsäure, KOH, conc. Schwefelsäure, $AlCl_3$ *A. Klages, G. Lickroth* 2 1549; Nachweis u. Abscheid. mittels *p*-Nitrophenylhydrazin *E. Bamberger* 2 1806; *E. Hyde* 2 1810; Ueberf. d. Oxime ungesättigt. — in Pyridinderivate *M. Scholtz* 2 1935; Bild. aus Azomethinverbb. *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2343; Verh. gg. Mercaptane *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2750; Condensat. cycl. — mit Bernsteinsäureester *H. Stobbe* 3 3354; Einw. d. Caro'schen Reagens, Bild. von —-

Superoxyden u. Umlager. ders. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3625.
Ketonsäuren, Einw. von Mercaptanen auf — *Th. Posner* 3 2801; Einw. von Diazoverbb. auf aliphat. β-— Ester *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 2888.
Ketothiazoline, Auffass. d. Oxythiazole als — *A. Hantzsch* 1 587.
β-Ketoximcarbonsäuren, Configurat., Säure- u. Alkali-Stabilität *R. Abegg* 1 296.
Ketoxime, Configurat., Säure- u. Alkali-Stabilität *R. Abegg* 1 296.
Keturete, Definit., Constitut. *E. Fromm, E. Philippe* 1 835.
Keupermergel, Analyse d. — *E. A. Wülfing* 2 2214.
Kieselsäure, Geh. d. Platanenblätter an — während d. Wachsens u. Absterbens *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2579.
Knallquecksilber, Constitut. u. synthet. Verwend. d. —. I. Directe Aldoximir. d. Benzols *R. Scholl* 3 3492.
Knallsäure, CHON.
Kobalt, Paramagnetismus d. —, Atomgew. *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3347. — Nitrat, Löslichk. d. Hydrate mit 9, 6 u. 3 Mol. H_2O *R. Funk* 1 102. — Rhodanid Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.
Kohlensäure, Ueberf. von Alkalisalzen d. — in Percarbonate *S. Tanatar* 2 1544.
Kohlenstoff, Zur Frage d. — Gehaltes elektrolyt. ausgeschied. Eisens *S. Avery, B. Dales* 1 64, 2 2233; *H. Verwer, F. Croll* 1 806.
Kohlenstoffsiebenring, Geschichtl. üb. d. Nachweis d. — in den Alkaloid. d. Tropingruppe *E. Buchner* 1 706; *R. Willstätter* 2 1640.
Kohlenwasserstoffe, Einw. von *K*-Persulfat auf aromat. — *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 432, 2 2531; Einw. von Quecksilberoxydsalzen auf aromat. — u. Phenole *O. Dimroth* 1 758; Darst. aromat. Carbonsäuren aus — od. Phenoläthern mittels Harnstoffchlorid u. $AlCl_3$ *L. Gattermann* 1 1116; *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1123; homologe — d. Mesitylenreihe u. Derivate ders. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1122; Einw. von Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure auf Grenz- — *W. Markownikoff* 2 1441; Darst. aromat. — aus Ketonen mittels Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1551; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Darstell. ungesättigt. — aus Xanthogenaten u. Dixanthogenverbb. *L. Tschugaeff* 3 3332; directe Aldoximir. aromat. —, Ueberf. in Nitrile *R. Scholl* 3 3493.
Kresol, C_7H_8O.
Kresotinsäure, $C_8H_8O_3$.
Kressen-Arten, Aether. Oele u. Glucoside einig. — *J. Gadamer* 2 2335.
Kresyl-Gruppe, C_7H_7O.
Kryoskopie, Kryoskop. Verh. von Keto- u. Enol-Verbb. *J. W. Brühl* 2 2331.
Krystallisationsbedingungen colloïd. Salzlsgg. *F. Krafft* 2 1596.
Krystallvolumina, Grösse d. — in entrop. Reihen *G. Linck* 1 882.
Krypton, Chem. Natur, Bezieh. z. period. System *B. Brauner* 1 708.
Kupfer, Elektrolyt. Abscheid. aus schwefels. Lsg. *Cl. Winkler* 2 2193; Einw. von Acetylen auf — *H. Alexander* 2 2381; Bereit. ammoniakal. Cuprolsg. mit Hydroxylamin z. Nachweis d. Acetylens *L. Ilosvay v. Nagy Ilosva* 3 2697. — Chlorid, Verh. in nichtwässrigen Lösungsmitteln gg. H_2S, NH_3, HCl, $SnCl_2$, CdJ_2, $CaBr_2$, Metalljodide, Metalle, Oxyde, Hydroxyde u. Salze *A. Naumann* 1 1001. — Hydroxyd, Einw. auf *l*-Chlorbernsteinsäure *P. Walden* 2 1836. — Oxyd-

Alkalitartrate, Ueb. — u. Fehlingsche Lsg. *F. Bullnheimer, E. Seitz* 2 2347. —-Oxydnitrat, Löslichk. d. Hydrate mit 9, 6 u. 3 Mol. H_2O *R. Funk* 1 104.

L.

Lactame, Auffass. d. — als *ps*-Säuren *A. Hantzsch* 1 591.

Lactobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

s-Lactone, Bild. von — (*s*-Lacton d. Dimethyl-2,6-octanol-3-säure) *A. Baeyer, O. Seuffert* 3 3620; vgl. auch *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3625.

Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$.

Lävulose, $C_6H_{12}O_6$.

Lanthan, Darst. von reinem — mittels d. $(NH_4)NO_3$-Doppelsalzes, Trenn. von Pr u. Nd, Anal. d. Oxalats *C. v. Scheele* 1 410, 415. —-Chlorid, Darst. von wasserfreiem — aus d. Sulfid, Eig. *W. Muthmann, L. Stützel* 3 3416. —-Sulfat, Ueberf. in d. Sulfid u. Chlorid *dies.* 3 3414. —-Sulfid, Darst. aus d. Sulfat, Eig., Anal., spec. Gew., Ueberf. in d. Chlorid *dies.* 3 3414.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$.

Lauth'sches Violett s. $C_{12}H_{11}ON_2S$, Diamino-3,6-phenazthioniumhydroxyd, Chlorid d. —.

Leitfähigkeit, Bestimm. d. elektr. — z. Erkenn. von Säuren u. *ps*-Säuren *A. Hantzsch* 1 575; mol. — von Mercurisalzen *H. Ley, H. Kissel* 2 1358; — von Salzen in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2865; — von schwachen Säuren (Phenole, Oxime) u. Einfluss d. Temp. auf dieselbe, Schätz. d. Hydrolyse aus d. — *A. Hantzsch* 3 3068; — von Oxyazokörpern (Chinon-hydrazonen) *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3092; — von *α*-Oximinoketonen u. Chinonoximen *dies.* 3 3103; — von Ammoniumhydraten *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3115.

Leken, Isolir. von — aus d. Seeschlick von Ludwigshof u. versch. Erdwachs-Sorten, Eig. *G. Krämer, A. Spilker* 3 2944.

Lemongrasaldehyde, Ueber d. drei — d. Hrn. W. Stiehl *F. Tiemann* 1 827.

Lemongrasöl, Nachweis von Citronellal im — *F. Tiemann* 1 820; Ident. d. Citriodoraldehyds u. Allolemonals mit Citral *ders.* 1 827; Bestandthh., Abscheid. d. Citrals, Nachweis von Citronellal, Methylheptenon u. Geraniol *ders.* 1 830.

Lepidin s. $C_{10}H_9N$, *γ*-Methyl-chinolin.

Lepidium sativum (Gartenkresse), Aether. Oel u. Glucosid d. — *J. Gadamer* 2 2336.

Lepidon, $C_{10}H_9ON$.

Leucin, $C_6H_{13}O_2N$.

Lignin, Aldehydnatur d. —, Rolle d. — bei Fichtenspahnreactt. *E. u. H. Erdmann* 1 1218 Anm.

Ligroin, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

Limonen, $C_{10}H_{16}$.

Linalool, $C_{10}H_{18}O$.

Lithium-Hydroxyd, Einw. auf *l*-Chlorbernsteinsäure *P. Walden* 2 1834; —-Parawolframat, Darst. von Lithium-Wolfram-Bronze aus — *A. Stavenhagen* 3 3064; —-Wolfram-Bronze, Darst., Eig., Anal. *ders.* 3 3064.

Löslichkeit. — d. Halogensalze d. Zinks u. Cadmiums *R. Dietz* 1 90; — d. Nitrate von Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu u. Cd *R. Funk* 1 96; — u. Schmp. als Kriteria f. racem. Verbb., *ps*-racem. Mischkrystalle u. inact. Conglomerate *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 537; App. z. Bestimm. d. — bei versch. Tempp. *Br. Pawlewski* 1 1040.

Lösungscurven, Anzahl d. — in Lsgg. von racem. Verbb., *ps*-racem. Mischkrystallen u. inact. Conglo-

meraten *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 537.

Lösungsmittel, Opt. Verh. von Lagg. tautom. Verbb. *J. W. Brühl* 2 2326; Einfl. d. — auf d. Constitut. d. Acetessigesters u. ähnl. Verbb. *W. Wislicenus* 3 2837; neues, anorgan., ionisirend. — (Flüss. SO_2) *P. Walden* 3 2862.

Lösungsvorgang, Rolle d. Medien im — *J. W. Brühl* 2 2326.

Luft, Spec. Gew. u. Sauerstoff-Gehalt d. flüss. —. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 46, 2 1416; Gesch. d. Maschinen zur Herstell. flüss. — *C. Linde* 1 925; Verwend. flüss. — zur Herstell. von Wolfram, Molybdän u. Uran *A. Stavenhagen* 3 3064, 3065.

Lupetidin, $C_7H_{15}N$.

Lysin s. $C_6H_{14}O_2N_2$, *a,s*-Diaminocapronsäure.

M.

Magnesium-Nitrat, Löslichk. d. Hydrate mit 9 u. 6 Mol. H_2O, Nichtexistenz d. Salze $Mg(NO_3)_2 + 3H_2O$ u. $Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$ (von Ditte) *R. Funk* 1 97.

Magnetismus, Mol. Susceptibilität d. Salze seltener Erden, Darst. unmagnet. Lagg. *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3344, 3345 Anm.

Magnetkies, Eig., krystallograph. Ident. mit Troilit u. künstl. Schwefeleisen *G. Linck* 1 895.

Majoranöl, Eig., Bestandtheile, Anal. *W. Biltz* 1 995.

Malachitgrün, s. $C_{23}H_{26}ON_2$, *p,p'*-Tetramethyldiamino-triphenylcarbinol, Chlorid d. —.

Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

Malid, $C_8H_8O_8$.

Malomalsäure, $C_8H_{10}O_9$.

Malonester s. $C_3H_4O_4$, Malonsäure, Diäthylester d. —.

Malonsäure, $C_3H_4O_4$.

Malonsäurederivate, Farbreactt. von Indonen u. Chinonen mit —. II. *C. Liebermann* 1 260; Reactt. d. — gg. halogenirte Chinone u. Indone. III. *ders.* 1 916.

Malonyl-Rest, $C_3H_2O_3$.

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Mandelsäure, $C_8H_8O_3$.

Mangan-Nitrat, Löslichk. d. Hydrate mit 6 u. 3 Mol. H_2O *R. Funk* 1 100.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Mannose, $C_6H_{12}O_6$.

Massenwirkungsgesetz, Demonstrat. d. —, angewendet auf schwache Elektrolyte (Nichtzers. von $NaNO_3$ dch. Essigs. bei Ggw. von viel K- od. NH_4-Acetat) *E. Bamberger* 2 1808.

Medialenergie, Beziehh. d. Verdampfungs- u. Schmelz-Wärme zur — d. Lösungsmittel *J. W. Brühl* 2 2329.

Melanurensäure, $C_3H_4O_3N_4$.

Meldolablau, s. $C_{18}H_{16}O_2N_2$, Dimethylnaphtophenoxazimiumhydroxyd, Chlorid d. —.

Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$.

Menthen, $C_{10}H_{18}$.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$.

Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Mercaptane, Darst. aus Sulfinsäuren *L. Gattermann* 1 1147; Einw.: auf Ketone *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2750; auf Ketonsäuren *Th. Posner* 3 2801.

Mercapto-Gruppe, HS.

Mesaconsäure, $C_5H_6O_4$.

Mesidin, $C_9H_{13}N$.

Mesitol, $C_9H_{12}O$.

Mesitylen, C_9H_{12}.

Mesitylenreihe, Homologe Kohlenwasserstoffe d. — u. Derivate ders. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1122.

Mesitylensäure, $C_9H_{10}O_2$.

Mesityl-Gruppe, C_9H_{11}.

Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$.

Metargon, Chem. Natur, Beziehh. z. period. System *B. Brauner* 1 709.

Methacrylsäure, $C_4H_6O_2$.
Methan, CH_4.
Methebenin, $C_{19}H_{21}O_3N$.
Methebeninmethin, $C_{20}H_{23}O_3N$.
Methebenol, $C_{18}H_{16}O_3$.
Methenyl-Radical, CH.
Methenyl-*cyclo*-triazan, CH_3N_3 (= $HN<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>CH$).
Methenylverbindungen, Untersuch. üb. gemischte — I. Einw. von Aethoxymethylen-acetessigester auf Acetondicarbonsäureester *G. Errera* 3 2776. II. Einw. von Aethoxymethylen - malonester auf Acetondicarbonsäureester *ders.* 3 2792.
Methin-Gruppe, Auxochromer Charakter d. mit der Azo-Gruppe u. zwei negativen Radicalen verb. — *C. Bülow* 1 198.
Methin-Radical, CH.
Methoxy-Gruppe, CH_3O; Verh. von an 5-werthig. N geb. — *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1887 Anm.
Methylenblau, s. $C_{16}H_{19}ON_3S$, Tetramethyldiamino - phenthiaziniumhydroxyd, Chlorid d. —.
Methylen-*cyclo*-triazan, CH_5N_3 (= $HN<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CH_2$).
Methylenderivate, Condensat. aromat. Nitrosoverbb. m. — *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2341; vergl. auch unt. Acetessigester, Malonester etc.
Methylengruppe, Auxochromer Charakter saurer — *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 1029; opt. Increment d. —·— in offenen u. geschloss. Ketten *J. W. Brühl* 1 1232; Einfl. auf d. Flüssigkeitsdauer d. höh. Paraffine u. Fettsäuren *F. Krafft* 2 1634; quantit. Bestimm. von beiderseitig an Sauerstoff gebund. — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2841.
Methyl-Gruppe Einfl. d. — auf d. Isomerisat. u. Ionisation *A. Hantzsch, A. Veit* 1 611 Anm.; Bild. von 2 *o*-ständig. — aus einer *gem*-Dimethylgruppe *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2430; Einfl. d. —·— auf d. Beständigk. von Phenolhaloïden gg. Alkali *K. Auwers* 3 3585; Abspalt. *p*-ständig. —·— dch. Brom *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3588.
Methylharnsäuren, Isomerie d. —; Oxydat. zu Methylallantoin *E. Fischer, F. Ach* 3 2721, 2745.
Methylol-Rest., CH_3O(=CH_2.OH).
Methylmorphimethin, $C_{19}H_{23}O_3N$.
Methylviolet, s. $C_{25}H_{31}ON_3$, Hexamethyl-pararosanilin, Chlorid d. —.
Michler'sches Hydrol, s. $C_{17}H_{22}ON_2$, *p*,*p'* - Tetramethyldiamino - benzhydrol.
Michler'sches Keton s. $C_{17}H_{20}ON_2$, *p*, *p'* - Tetramethyldiamino - benzophenon.
Milchsäure, $C_3H_6O_3$.
Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Mischkrystalle. Löslichk. u. Schmelzp. als Kriteria f. racem. Verbb., *ps*-racem. — u. inact. Conglomerate *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 537.
Molekular-Dispersion d. Campherarten u. verwandt. Verbb. *J. W. Brühl* 1 1228.
Molekulargewicht, Bezieh. zu d. Gew. d. Krystallmoleküle in eutrop. Reihen *G. Linck* 1 884; Bestimm. d. — d. Seifen in sd. Alkohol *F. Krafft* 2 1594; Einfl. d. — auf d. Sdp. im Vacuum; Verh. z. Mol.-Vol. bei geschm. höh. Paraffinen *ders.* 2 1627; —·— d. Na-Malonesters u. Na-Acetessigesters *D. Vorländer, R. v. Schilling* 2 1876.
Molekular-Refraction d. Campherart. u. verwandt. Verbb. *J. W. Brühl*, 1 1228.
Molekularvolumen, Bezieh. d. — eutrop. Körper u. heteromorpher Modificatt. zu einand. *G. Linck* 1 884; — d. Campherarten u. ver-

wandt. Verbb. *J. W. Brühl* 1 1228; Verhält. z. Mol.-Gew. bei geschm. höh. Paraffinen *F. Krafft* 2 1630.
Molybdän, Herst. mit Hülfe flüss. Luft *A. Stavenhagen* 3 3065.
Moore, Vork. von Bacillariaceen in d. —; Extract. von Erdwachs aus —; Schwefel-Gehalt d. — *G. Krämer, A. Spilker* 3 2941.
Morphenol, $C_{14}H_8O_2$.
Morphimethin, $C_{18}H_{21}O_3N$.
Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N$.
Morphol, $C_{14}H_{10}O_2$.
Morpholchinon, $C_{14}H_8O_4$.
Morpholin, C_4H_9ON.
Morphothebain, $C_{18}H_{19}O_3N$.
Mucobromsäure, $C_4H_2O_3Br_2$.
Murexid-Reaction, Auftreten d. — — bei den Purinderivaten *E. Fischer* 1 493.
Muscarin s. $C_8H_{16}O_3N_2$, Dimethyloxynaphtophenoxazimiumhydroxyd, Chlorid d. —.
Mycose s. $C_{12}H_{22}O_{11}$, Trehalose.
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$.

N.

Nährstoffe, Gehalt d. Platanenblätter an — u. d. Wander. dieser — beim Wachsen u. Absterben d. Blätter *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2575.
Naphta, Isolir. von Trimethyl-äthylmethan aus — *W. Markownikoff* 2 1446; Darst. von Adipinsäure aus d. um 80° sd. —-Fraction *O. Aschan* 2 1769.
Naphtalanmorpholin, $C_{12}H_{15}ON$.
Naphtalin, $C_{10}H_8$.
Naphtalinindigo, $C_{24}H_{14}O_2N_2$.
Naphtalsäure, $C_{12}H_8O_4$.
Naphtazarin, $C_{10}H_6O_4$.
Naphtazoniumverbindungen, Erkenn. d. Induline als Amino-—; Darst. aus Phenyl-α-naphtylendiamin u. Acetamino-4-naphtochinon-1,2 *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* 1 939.
Naphten s. C_6H_{12}, *cyclo*-Hexan.
Naphtene, Verh. gg. Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* 2 1444.
Naphteurhodol, $C_{16}H_{10}ON_2$.
Naphtimidazol, $C_{11}H_8N_2$.
Naphtindulin, $C_{26}H_{19}ON_3$.
Naphtinduline, Constit.; Darst. von — aus Acetamino-4-naphtochinon-1,2 u. Phenyl-α-naphtylendiamin *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* 1 939.
Naphtochinolin, $C_{13}H_9N$.
Naphtochinolon, $C_{13}H_9ON$.
Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$.
Naphtoësäure, $C_{11}H_8O_2$.
Naphtoflavon, $C_{19}H_{12}O_2$.
Naphtoketotriazin, $C_{11}H_7ON_3$.
Naphtol, $C_{10}H_8O$.
β-Naphtol-Azofarbstoffe, Anhydrisir. von — (aus Indazoltriazolenen) *E. Bamberger* 2 1797.
Naphtole, Ueberf. in Oxyaldehyde mittels CHN *L. Gattermann, Th. v. Hortacher* 1 284.
Naphtolgelb S s. $C_{10}H_6O_8N_2S$, Dinitro-2,4-naphtol-1-sulfosäure-7.
Naphtopikrinsäure, $C_{10}H_5O_7N_3$.
Naphtoprasindon, $C_{22}H_{14}ON_2$.
Naphtoresorcin, $C_{10}H_8O_2$.
Naphtosulton, $C_{10}H_6O_3S$.
Naphtylen, C_6H_{10}.
Naphtyl-Gruppe, $C_{10}H_7$.
Narcotin, $C_{22}H_{23}O_7N$.
Nasturtiinsäure, $C_9H_{11}O_4NS_2$.
Nasturtium officinale (Brunnenkresse), Aether. Oel u. Glucosid d. — *J. Gadamer* 2 2339.
Natrium-Bicarbonat, Affinitätsconstante *A. Hantzsch* 3 3085 Anm. —-Jodid, Löslichk., elektr. Leitfähigk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2; Leitfähigk. in Wasser bei 0° *P. Walden* 3 2864. —-Sulfhydrat, Affinitätsconstante *A. Hantzsch* 3 3085 Anm.
Nekrologe auf: H. W. Vogel *H. Landolt* 1 1; M. Müller *Rich.*

Meyer **1** 4; Wilh. Merck *H. Landolt* **1** 147; G. Wolffhügel *K. v. Buchka* **1** 299; C. Clemm *H. Landolt* **1** 429; W. v. Miller *ders.* **1** 659; C. Scheibler *C. Liebermann* **1** 981; L. Frhr. v. Babo *H. Landolt* **1** 1163; Ch. Friedel *ders.* **1** 1165; L. F. Nilson *P. Klason* **2** 1643; H. Weidel *H. Landolt* **2** 1647; R. W. Bunsen *ders.* **3** 2535; E. Frankland *C. Liebermann* **3** 2540; A. Scheurer-Kestner *ders.* **3** 2544; A. Andreocci *ders.* **3** 2545; M. M. Hayduck *M. Delbrück* **3** 2771; F. Tiemann *E. Fischer* **3** 3239; Ch. Friedel *A. Ladenburg* **3** 3721; H. Weidel *J. Herzig* **3** 3745; W. v. Miller *O. Doebner* **3** 3756.

Neodym, Trenn. von La u. Pr *C. v. Scheele* **1** 417; chem. Natur d. —; Atomgew.; spectralanalyt. Untersuch.; quantitat. Bestimm. mittels Absorptionsspectralanalyse *W. Muthmann, L. Stützel* **3** 2653. —-Chlorid, Mol. Susceptibilität *H. du Bois, O. Liebknecht* **3** 3346; Darstell. v. wasserfreiem — aus d. Sulfid., Eig. *W. Muthmann, L. Stützel* **3** 3416; —-Nitrat, Mol. Susceptibilität *H. du Bois, O. Liebknecht* **3** 3346; —-Sulfat, Ueberf. in d. Sulfid u. Chlorid *W. Muthmann, L. Stützel* **3** 3414. —-Sulfid, Darst. aus d. Sulfat, Eig., Anal., spec. Gew.; Ueberf. in d. Chlorid *dies.* **3** 3414.

Neon, Chem. Natur, Bezieh. z. period. System *B. Brauner* **1** 708.

Neroli-Oel, Bestandth. d. —, Nachweis von Anthranilsäuremethylester im — *E. u. H. Erdmann* **1** 1213; vgl. auch *H. Walbaum* **2** 1512.

Neutralisations-Phänomene, Definit. d. langsamen od. zeitlichen —, Verwend. ders. z. Erkenn. von *ps*-Säuren *A. Hantzsch* **1** 578; Abnorme — d. Pseudoammoniumbasen *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3112.

Nickel-Nitrat, Löslichk. d. Hydrate mit 9, 6 u. 3 Mol. H_2O *R. Funk* **1** 103.

Nicotinsäure, $C_6H_5O_2N$.

Nitramid, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* **2** 1709 Anm.

Nitramine, Dissociat. u. Ionisationsisomerie bei d. — *A. Hantzsch* **1** 585 Anm.; Einw. von Zinkäthyl *ders.* **2** 1722.

i-Nitramine, Einw. von Zinkäthyl *A. Hantzsch* **2** 1722.

Nitraniline, Färb. d. isom. — u. ihrer Dialkylderivate *St. v. Kostanecki, J. Tambor* **2** 1922 Anm.

Nitrate, Löslichk. d. — d. Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu u. Cd *R. Funk* **1** 96.

Nitrile, Darst. aromat. — mittels Knallquecksilber *R. Scholl* **3** 3496.

Nitroazobenzole, Chem. Natur d. — von Janovsky *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3256.

Nitroazoxybenzole, Literat., Darst. von Mono-, Di- u. Trinitro-— *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3262.

p-Nitrobenzylbasen, Darst., Eig., Anal., sterisch. Verh. *C. Paal, C. Benker* **1** 1251.

Nitroestersäuren, Definit., Bild., Eig., Constitut. *A. Hantzsch, H. Kissel* **3** 3138.

Nitroform, CHO_6N_3.

Nitro-Gruppe, Reactionshemmend. Einfl. d. *o*-ständig. — *C. Paal, F. Hürtel* **2** 2058; Ringschlüsse unt. Abspalt. aromat. gebund. — *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2686; vgl. *F. Kehrmann* **3** 2603.

Nitrohydrazobenzole, Litterat., Erkenn. d. Azonitrolsäuren (Azhydroxyazoverbb.) Janovsky's als —, Darst. von — *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3264.

Nitro-hydrocellulosen, Bild. aus Cellulose, Hydral-Cellulose, Acid-Cellulose u. Acidcellulose-lacton,

Eig., Anal., Mol.-Gew. *G. Bumcke, R. Wolffenstein* 2 2502.

i-Nitroketone, Bild., Eig., Constitut. *A. Lucas* 1 600; *A. Hantzsch, A. Veit* 1 609.

Nitrokörper, Bestimm. d. Constitut. von — u. *i*-— *A. Hantzsch* 1 591; Auffass. d. Additionsprodd. von Na-Hydroxyd u. Na-Aethylat als Salze von Nitrosäuren, bezw. Nitroestersäuren; vergleich. Versuche üb. d. Reactionsfähigk. von echten u. *i*-— *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3137.

i-Nitrokörper, Bild., Eig., Constitut., Umwandl. in Nitrokörper, Stabilität, Löslichk., Stärke d. *i*-Nitrosäuren, Zersetz., Verh. gg. PCl_5 u. Phenyl-*i*-cyanat *A. Hantzsch, A. Veit* 1 607; vgl. *A. Hantzsch* 1 575.

Nitrolsäuren, Constitut. d. — u. ihrer Salze *A. Hantzsch* 1 593; Vergl. d. Violursäure u. Oximinoketone mit — *J. Guinchard* 2 1730.

Nitroparaffine, Salzbild. d. —, elektr. Leitfähigk., Constitut. *A. Hantzsch* 1 575; Constitut. d. Salze d. — *ders.* 3 3182 Anm.

i-Nitroparaffine, Bild., Eig., Constitut., Umwandl. in Nitroparaffine *A. Hantzsch* 1 576, *A. Hantzsch, A. Veit* 1 608.

Nitrophenole, Färb. isom. — *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1922.

Nitroprussidwasserstoffsäure, $C_5H_2ON_6Fe$.

Nitrosäuren, Definit., Derivate von — u. Reactt. d. Nitrokörper *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3137.

Nitroschwefelsäure, Definit., Einw. auf Grenzkohlenwasserstoffe *W. Markownikoff* 2 1441, 1444.

Nitrosoacylamine, Verh. gg. prim. Alkohole u. Amine *C. Paal, H. Apitsch* 1 78.

Nitroso-alkylurethane, Constitut. *A. Hantzsch* 2 1706, 3 3148, *J. W. Brühl* 2 2177.

Nitrosoalphyle, Einw. von HCl u. HBr *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 210.

Nitrosamine, Bezieh. zwischen Diazohydraten u. — *A. Hantzsch* 1 588, 592; (*anti*)-Diazohydrate u. prim. — *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1703.

Nitroso-aryle, Einw. auf asymm. alkylirte Arylhydrazine *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3554.

Nitroso-nitro-naphtole, Bild. aus Dinitro(-1,5- u. -1.8-)naphtalinen *C. Graebe* 3 2876, *P. Friedländer* 3 3528.

Nitrosophenole, Constitut. d. — u. ihrer Salze *A. Hantzsch* 1 594; *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3101.

Nitrosoverbindungen, Condensat. d. — von Phenolen u. tert. aromat. Aminen mit Benzhydrolen *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2153; Condensat. aromat. — mit Methylenderivaten u. mehrwerthig. Phenolen *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2341.

o-Nitrozimmtsäurenitrile, Umlager. in Chinolinderivate *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3399.

Nopinolglykol, $C_{10}H_{18}O_2$.

O.

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.

Olefindicarbonsäuren, Bild. aus γ-Dibrom-α-alkyl-acetessigestern *M. Conrad* 1 1005.

Olefine, Schmp., spec. Gew., Sdp. bei 15 mm *F. Krafft* 2 1631.

Oleodistearin, $C_{57}H_{108}O_6$.

Optische Activität, Linksdreh. d. *d*-Weinsäure in conc. wss. Lsg. *N. Lepeschkin* 1 1180; gegenseit. Umwandl. opt. Antipoden. IV. (Einw. von Metallhydroxyden auf opt. act. Halogenbernsteinsäuren) *P. Walden* 2 1833; V. (Bezeichn. opt. act. Verbb., Definit. von opt. norm. u. anorm. Reactt.) *ders.* 2 1855; principiell neue Methode zur Spalt. racem. Verbb. in d. opt. act. Be-

standtheile, Geschw. der Esterbild. racem. Säuren mit. opt.-act. Alkoholen *W. Marckwald*, *A. McKenzie* **2** 2130; vgl. auch *E. Fischer* **3** 3617; Vergl. d. — — d. α-Pipecolins u. seiner *N*-Alkyl-Derivate *W. Hohenemser*, *R. Wolffenstein* **2** 2520; Spalt. racem. Verbb. in ihre act. Bestandth. *P. Walden* **3** 2703; — — d. Aepfelsäure in freiem u. gel. Zustande, Feststell. d. opt. Vorzeichens *ders.* **3** 2849; opt.-act. *trans*-Hexahydrophtalsäuren *A. Werner*, *H. E Conrad* **3** 3046; spec. Drehungsvermög. complexer Salze d. Weinsäure u. Aepfelsäure, Drehungsänder. wässriger Lösungen opt.-act. Körper bei Zusatz von Beryllium-Salzen *A. Rosenheim*, *H. Itzig* **3** 3424; Spaltbark. asymm. Stickstoffverbb. *W. Marckwald* **3** 3508; vgl. *E. Wedekind* **1** 511, 517, **3** 3561.

Orangenblüthenöl, Vork. von Indol im — *A. Hesse* **3** 2612 Anm.

Orcin, $C_7H_8O_2$.

β-Orcin, $C_8H_{10}O_2$.

Orcylaldehyd, $C_8H_8O_3$.

Origanum majorana, Aether. Oel aus — *W. Biltz* **1** 995.

Ornithin s. $C_5H_{12}O_2N_2$, α,δ-Diaminovaleriansäure.

Orthit (von Miask u. Llano County), Quantit. Analyse *W. Muthmann*, *L. Stützel* **3** 2675.

Orthofluorborsäure, Einw. von H_2O_2 auf d. K-Salz *P. Melikoff*, *S. Lordkipanidze* **3** 3350.

Ortho-Substituenten, Hinder. chem. Reactt. dch. — (Literaturzusammenstell.) *C. Paal*, *C. Benker* **1** 1252.

Osazone, Reinig. (mittels Pyridin), opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3384.

Oxalessigsäure, $C_4H_4O_5$.

Oxalester s. $C_2H_2O_4$, Oxalsäure, Diäthylester d. —.

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$.

Oxamid s. $C_2H_3O_4$, Oxalsäure, Diamid d. —.

Oxaminoxime, Bild., Verh. gg. verd. Schwefelsäure u. bei d. Oxydat. *C. Harries* **1** 1317, *C. Harries*, *I. Matfus* **1** 1340.

Oxaminsäure s. $C_2H_3O_4$, Oxalsäure, Monamid d. —.

Oxanilid s. $C_2H_2O_4$, Oxalsäure, Dianilid d. —.

Oxazin-Farbstoffe, Constitut. d. — u. 4-werthig. Sauerstoff *F. Kehrmann* **3** 2601; orthochinoïde Structur d. Safranin-, — u. Thiazin-Farbstoffe *A. G. Green* **3** 3155.

Oxazol, C_3H_3ON.

Oxazolin, C_3H_5ON.

Oxazoline, Darst. substituirt. — aus β-Brompropylamin u. Reduct. ders. zu Oxyaminen *A. Uedinck* **1** 967, 975; Bild. aus Amino-2-brom-3-pentan *E. Jänecke* **1** 1103.

Oxazolon, $C_3H_3O_2N$.

Oximcarbonsäuren, Configurat., Säure- u. Alkali-Stabilität *R. Abegg* **1** 296.

Oxime, Säure- u. Alkali-Stabilität stereoisom. —, elektr. Verh. d. Oxim-Gruppe *R. Abegg* **1** 291; Einw. von Diazoverbb. *E. Bamberger* **2** 1516; Ueberf. d. — ungesättigt. Ketone in Pyridinderivate *M. Scholtz* **2** 1935; Bestimm. d. Affinitätsconstante, Ammoniumsalze d. — *A. Hantzsch* **3** 3072.

Oximino-Gruppe, NOH.

α-Oximinoketone, Constitut. d. — u. ihrer Salze *A. Hantzsch* **1** 593; farbig. Salze aus Violursäure u. and. ringförmig. — *J. Guinchard* **2** 1723; — u. Chinonoxime als Pseudosäuren *R. C. Farmer*, *A. Hantzsch* **3** 3101.

Oxindol, C_8H_7ON.

Oxyaldehyde, Synthese von — d. Benzolreihe mittels HCN *L. Gattermann*, *M. Köbner* **1** 278; *L. Gattermann*, *Th. v. Horlacher* **1** 284.

Oxyazokörper, Darst. einig. — *M. Krause* **1** 124; Constitut. d. — u.

ihrer Salze, Hydrate *A. Hantzsch* 1 589, 592; Constitut. d. sog. —, Auffass. d. freien *o*- u. *p*-— als Chinonhydrazone, Constitut. d. Hydrate u. Chlorhydrate von — *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3089.

Oxybenzal-acetophenone, Färb. isom. — *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1922.

Oxybenzal-bromindanone, Färb. d. isom. — *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1922.

Oxybenzal-indandione, Färb. isom. — *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1922.

o-Oxybenzylbasen, Darst., sterisch. Verh. *C. Paal, F. Härtel* 2 2057.

Oxybiazolon, $C_3H_2O_2N_2$.

Oxycellulosen, Chem. Natur d. — *G. Bumcke, R. Wolffenstein* 2 2493; Darst., Constitut., Spalt., Auffass. d. — als Verbb. von Cellulose mit Celloxin *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2589, 2600.

Oxy-chinoline, Synthese von *α*- u. *γ*- — *R. Camps* 3 3228.

Oxydigitogensäure, $C_{28}H_{42}O_9$.

Oxygluconsäure, $C_6H_{10}O_7$.

Oxy-purine, Geschichte u. Structur d. —, Alkylir. *E. Fischer* 1 444, 449, 453.

Oxy-thiazole, Verh. gg. PCl_5, Acetylchlorid u. NH_3, Constitut. *A. Hantzsch* 1 587.

Oxy-thioharnstoffe, Versuche zur Darst. stereoisom. —, Bild. von Alkyloxy-thioharnstoffen *W. Marckwald* 1 1087.

Oxyxanthone, Färb. d. isom. — *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1921.

Ozon, Dichte u. Mol.-Gew. [Entgegn. an Staedel (B. 31, 3143) u. Gröger (B. 31, 3174.)] *A. Ladenburg* 1 221.

P.

Paconol, $C_9H_{10}O_3$.

Palladium-Hydroxydul, Einw. auf *l*-Brombernsteinsäure *P. Walden* 2 1838.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$.

Papaverin, $C_{20}H_{21}O_4N$.

Pappelknospen, Aether. Oel d. — *P. Fichter, E. Katz* 3 3183.

Paraffine, Einw. von Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* 2 1443; Verh. d. quaternären — *ders.* 2 1445; Schmp., Sdp. bei 15 mm u. im Vacuum, Verhältn. d. Mol.-Vol. zum Mol.-Gew. d. höh. — im geschm. Zustand, Berechn. d. Flüssigkeitsdauer d. höh. — u. Fettsäuren *F. Krafft* 2 1630; Bezieh. zw. Medialenergie, Verdampfungs-, Schmelz- u. spec. Wärme bei d. — *J. W. Brühl* 2 2830; Vork. im äther. Oel d. Pappelknospen *P. Fichter, E. Katz* 3 3185.

Paraformaldehyd, Einw. auf Pinen, Dipenten u. *d*-Limonen *O. Kriewitz* 1 57.

Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$.

Paramagnetismus d. seltenen Erden u. d. Metalle d. Eisengruppe *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3344.

Pararosanilin, $C_{19}H_{19}ON_3$.

Paraxanthin, $C_7H_8O_2N_4$.

Pentamethenyl-Radical, C_5H_9.

Pentylen-*ψ*-thioharnstoff, $C_6H_{12}N_2S$.

Perbromide einig. cycl. Acetonbasen *A. Samtleben* 1 663.

Percarbonate, Darst., Eig., Anal., Constitut. *S. Tanatar* 2 1544.

Perchlorate, Einw. von H_2O_2 *S. Tanatar* 1 1014.

Periodisches System, Gase d. Argon-Helium-Typus u. d. — — *B. Brauner* 1 708.

Perjodate, Einw. von H_2O_2 *S. Tanatar* 1 1015.

Perkin'sche Synthese, Verlauf d. — — *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2286.

Petroleum s. Erdöl.

Pflanzenaschen s. Aschengehalt.

Phenacetin s. $C_8H_{11}ON$, *p*-Phenetidin, Acetylverb. d. —.
Phenacyliden-Radical, C_8H_6O (= $C_6H_5 . CO . CH:$).
Phenacyl-Radical, C_8H_7O (= $C_6H_5 . CO . CH_2 .$).
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.
Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$.
Phenazoniumhydroxyd, $C_{12}H_{10}ON_2$.
Phenetidin, $C_8H_{11}ON$.
Phenetidine, Chlor-, Brom- u. Nitro- — u. daraus hergestellte Azofarbstoffe *F. Reverdin, F. Düring* 1 152.
Phenetol, $C_8H_{10}O$.
Phenheptamethylen, $C_{11}H_{14}$.
Phenimesatin, $C_{14}H_{10}ON_2$.
Phenmorpholin, C_8H_9ON.
Phenol, C_6H_6O.
Phenoläther, Darst. aromat. Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen od. — mittels Harnstoffchlorid u. $AlCl_3$ *L. Gattermann* 1 1116.
Phenolbromide, Untersuch. üb. alkaliunl. —: Isom. Tribromderivate d. *ps*-Cumenols *K. Auwers*, 1 17; Allgem. üb. Constitut. d. —; Einw. von Phenyl-*i*-cyanat, Säure-Anhydriden u. -Haloïden, Silbernitrit, Bezieh. zwisch. Constitut. u. chem. Verh. d. *m*- — *K. Auwers* 3 2978; — aus *as.-o*-Xylenol u. *as.-m*-Xylenol *ders.* 3 2987; Pentabromid d. *as.-m*-Xylenols *K. Auwers, W. Hampe* 3 3005; Pentabromid d. *as.-o*-Xylenols *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3016; Heptabromderivat d. *as.-o*-Xylenols *K. Auwers, H. Burrows* 3 3034; Tribromderivate d. *ps*-Cumenols u. Mesitols, Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf — *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3297; Dibrom-*p*-oxy-mesitylalkohol *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3309; Bild. substituirt. Phenyl-benzyl-äther aus *p*-Acetoxy-benzylhaloïden *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3318; Einw. von Brom: auf *p*-Oxybenzylalkohol *K. Auwers, S. Daecke* 3 3373; auf *m*-Oxybenzylalkohol *K. Auwers, W. Richter* 3 3381; Oxydationsprodd. von Phenolen u. —, Constitut. d. isom. *ps*-Cumenolbromide *K. Auwers* 3 3440; Oxydationsprod. d. *ps*-Cumenoltribromids *K. Auwers, A. Ebner* 3 3454; *m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylbromid *K. Auwers, Th. Maas* 3 3466; Verh. d. Oxykörper aus Dibrom-mesitol, Tribrom-*as-m*- u. -*o*-Xylenol *K. Auwers, J. Broicher* 3 3475; Abbau dch. Brom *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3587.
Phenole, Darst. von aromat. Oxyaldehyden aus — mittels CHN *L. Gattermann, M. Köbner* 1 278; Verh. gg. Quecksilberoxydsalze *O. Dimroth* 1 761, 765; Condensat. mehrwerthig. — mit tert. aromat. Nitrosoverbb. *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2343; Einw. von *tert.* Butylchlorid auf d. zweiatomig. — in Ggw. von $FeCl_3$ *A. Gurewitsch* 2 2424; partielle Reduct. hochbromirt. — *K. Auwers* 3 2999; Affinitätsconstante, Ammoniumsalze, Bestimm. d. Hydrolyse d. Na-Salze dch. Verseifungsgeschw. *A. Hantzsch* 3 3063; Oxydationsprodd. von — u. Phenolbromiden, Constitut. d. isom. *ps*-Cumenolbromide *K. Auwers* 3 3440; Verh. d. Oxykörper aus Dibrom-mesitol, Tribrom-*as-m*- u. -*o*-Xylenol *K. Auwers, J. Broicher* 3 3475; directe Aldoximir. von — u. Phenoläthern *R. Scholl* 3 3492; Abbau dch. Brom *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3587.
m-**Phenolhaloïde**, Bezieh. zwischen d. Constitut. d. — u. ihrem Verh. gg. Alkalien *K. Auwers* 3 3583.
Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$.
Pheno-*γ***-pyron**, $C_8H_6O_2$.
Phenosafranin, $C_{18}H_{16}ON_4$.
Phenoxazin, $C_{12}H_9ON$.
Phenoxazinchinon, $C_{12}H_7O_3N$.

Phenoxy-Gruppe, C_6H_5O.
Phenthiazin, $C_{12}H_9NS$.
Phentriazin, $C_7H_5N_3$.
Phentriazine, Synthese von Indazolonen u. — *A. König, A. Reissert* 1 782.
Phentriazon, $C_7H_5ON_3$.
Phenylen-Rest, C_6H_4.
N-Phenyl-naphtazoniumhydroxyd, $C_{26}H_{18}ON_2$.
N-Phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd, $C_{22}H_{16}ON_2$.
N-Phenyl-phenanthrophenazoniumhydroxyd, $C_{26}H_{18}ON_2$.
N-Phenyl-phenazoniumhydroxyd, $C_{18}H_{14}ON_2$.
Phloracetophenon, $C_8H_8O_4$.
Phloroglucin, $C_6H_6O_3$.
Phloroglucinaldehyd, $C_7H_6O_4$.
Phloroglucine, Darst. von Carbonsäureestern d. — *J. Herzig, F. Wenzel* 3 3541.
Phoron, $C_9H_{14}O$.
Phosgen, $COCl_2$.
Phosphor, Einw. von wss.-alkoh. Alkalihydroxyden, Bild. von P_4O u. PH_3 *A. Michaelis, M. Pitsch* 1 337; heteromorphe Modificatt. d. — u. Arsens *G. Linck* 1 886.
Phosphorketobetaïne, Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1566.
Phosphoroxyd, P_4O (von Le Verrier), Darst., Eig., Anal., Bild. von PH_3 aus — *A. Michaelis, M. Pitsch* 1 337.
Phosphorpentabromid, Einw. auf N-Alkyl-Pyridone u. -Chinolone *O. Fischer* 1 1303.
Phosphorpentachlorid, Verwendbark. z. Nachweis von OH-Gruppen *A. Hantzsch* 1 586; Einw.: auf *N*-Alkyl-α-Pyridone u. -Chinolone *O. Fischer* 1 1297; auf N-Alkyl-γ-Pyridone u. -Acridone *O. Fischer, K. Denneler* 1 1307.
Phosphorsäure, Einw. auf aromat. Ketone *A. Klages, G. Lickroth* 2 1549; Gehalt d. Platanenblätter an — während d. Wachsens u. Absterbens *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2579.
Phosphorverbindungen, Darst. von P-haltig. Betaïnen *A. Michaelis, E. Koehler* 2 1566; Darst. aliphat. — *F. Guichard* 2 1572.
Phosphorwasserstoff, Theorst. üb. d. Bild. aus Phosphor + KOH bezw. P_4O *A. Michaelis, M. Pitsch* 1 337; Bedeut. d. Chloralkalien f. d. Abscheid. d. — aus d. Roh-Acetylen *Chr. Göttig* 2 1879.
Phtalanil, $C_{14}H_9O_2N$.
Phtalanilsäure s. $C_8H_6O_4$, Phtalsäure, Monoanilid d. —.
Phtalazin, $C_8H_6N_2$.
Phtalazon, $C_8H_6ON_2$.
Phtaleïne, Phenylhydrazide d. — *L. Gattermann* 1 1132.
Phtalid, $C_8H_6O_2$.
Phtalimidin, C_8H_7ON.
Phtalsäure, $C_8H_6O_4$.
Phtalyl-Rest, $C_8H_4O_2$.
Picen, $C_{22}H_{14}$.
Picolin, C_6H_7N.
Picolinsäure, $C_6H_5O_2N$.
Pikraminsäure, $C_6H_5O_5N_3$.
Pikrinsäure, $C_6H_3O_7N_3$.
Pikryl-Rest, $C_6H_2O_6N_3$.
Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$.
Pinakolin, $C_6H_{12}O$.
Pinen, $C_{10}H_{16}$.
Pinol, $C_{10}H_{16}O$.
Pinolglykol, $C_{10}H_{18}O_2$.
Pinoloxyd, $C_{10}H_{16}O_2$.
Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.
Pinoylameisensäure, $C_{10}H_{14}O_5$.
Pipecolin, $C_6H_{13}N$.
Piperazin, $C_4H_{10}N_2$.
Piperidin, $C_5H_{11}N$.
Piperidin-Reihe, Stereochemie d. — (Vergl. d. opt. Verh. von Alkylpiperidinen) *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* 2 2520; (Stereoisom. Formen d. α,α'-Dimethylpiperidins) *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2525; vgl. a. u. Stereochemie.

Piperidon, C_5H_9ON.
Piperonal, $C_8H_6O_3$.
Plasma-Hypothese, Gg. d. —— d. alkoh. Gähr. ohne Hefezellen (H. Abeles, B. 31, 2261) *E. Buchner, R. Rapp* 1 132.
Platanenblätter, Gehalt d. — an Nährstoffen u. Wander. dieser Nährstoffe b. Wachsen u. Absterben d. Blätter *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2575.
Platin, Trenn. von Au mittels H_2O_2 *L. Vanino, L. Seemann* 2 1971.
Platin-Drähte, Prakt. Schutz f. eingeschmolz. —— *W. Palmaer* 3 2570.
Polymerisation hydroaromat. Ketone *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 418.
Polymethylenkohlenwasserstoffe, Verh. gg. Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* 2 1444.
Polymorphie, Definit. *G. Linck* 1 884.
Pommeranzen-Oel, Vork. von Pyrrolverbb. im »— aus unreifen Früchten« *E. u. H. Erdmann* 1 1217.
Praseodym, Darst. von reinem —, Trenn. von La u. Nd, Anal. d. Oxalats *C. v. Scheele* 1 411; chem. Natur d. —, Atomgew., spectralanalyt. Unters., quantitat. Bestimm. mittels d. Absorptionsspectralanalyse *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2653; ——Chlorid, Mol. Susceptibilität *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3346; Darst. von wasserfreiem — aus d. Sulfid, Eig *W. Muthmann, L. Stützel* 3 3416; ——Sulfat, Ueberf. in d. Sulfid u. Chlorid *dies.* 3 3414; ——Sulfid, Darst. aus d. Sulfat, Eig., Anal., spec. Gew., Ueberf. in d. Chlorid *dies.* 3 3414.
Prasindone, Definit. *F. Kehrmann, W. Aebi* 1 933.
Prehnitol, $C_{10}H_{14}$.
Propandiolamine, Synthese von — dch. Einw. von NH_3 u. Aminen auf Glycid *L.* u. *Ed. Knorr* 1 750.
Propiolsäure, $C_3H_2O_2$.
Propionsäure, $C_3H_6O_2$.
Propionylrest, C_3H_5O (= $C_2H_5.CO$).
Propiophenon, $C_9H_{10}O$.
i-Propylgruppe, Einw. von Salpetersäure auf aliphat. Säuren, welche d. — enthalten *J. Bredt, J. Kershaw* 3 3661.
Propyl-Rest, C_3H_7.
Prothebenin, $C_{21}H_{25}O_3N$.
Prothebeninmethin, $C_{22}H_{27}O_3N$.
Prothebenol, $C_{20}H_{20}O_3$.
Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$.
Protocoll der Generalversammlung vom 15. December 3 3705.
Protocoll der Sitzungen vom 9. Januar 1 1; vom 23. Januar 1 147; vom 13. Februar 1 299; vom 27. Februar 1 429; vom 13. März 1 659; vom 27. März 1 797; vom 10. April 1 981; vom 24. April 1 1163; vom 15. Mai 2 1355; vom 12. Juni 2 1643; vom 26. Juni 2 1865; vom 10. Juli 2 1973; vom 24. Juli 2 2125; vom 9. October 3 2535; vom 23. October 3 2771; vom 13. November 3 2975; vom 27. November 3 3239; vom 11. December 3 3502.
Protocolle der Vorstandssitzungen vom 11. Januar 1 151; vom 22. Februar 1 432; vom 19. Mai 2 1650; vom 19. Juli 2 2128; vom 9. October 3 2776; vom 20. November 3 3507.
Pseudobasen, Definit.; Constitut. *A. Hantzsch* 1 594; Definit., labile u. stabile Ammoniumhydrate, Uebergang d. — in Carbinole, abnorme Neutralisationsphänomene, chem. Reactt. zur Diagnose von —, Verh. u. Constitut. d. Ammonium-Cyanide, -Oxyde u. -Alkoholate, Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3

3109; Auffass. d. normalen Diazoverbb. als — *A. Hantzsch* **3** 3132.
Pseudodiazoniumverbindungen, Normale Diazoverbb. als — *A. Hantzsch* **3** 3132.
Pseudographitsäuren, Definit.; Bild.; Eig.; chem. Natur d. — *L. Staudenmaier* **3** 2830.
Pseudosäuren, Definit., Unterscheid. von wahren Säuren, Kriterien f. d. Vorliegen von — *A. Hantzsch* **1** 577; Charakteristik von schwachen Säuren u. von — *ders.* **3** 3066; Auffass. d. *o*- u. *p*-Oxyazokörper als — *R. C. Farmer, A. Hantzsch* **3** 3089; α-Oximinoketone u. Chinonoxime als — *dies.* **3** 3101.
Pulegol, $C_{10}H_{18}O$.
Pulegon, $C_{10}H_{16}O$.
Purin, $C_5H_4N_4$.
Purinbasen, Verb. im Organismus; quantitat. Bestimm. u. Trenn. *M. Krüger, P. Schmidt* **3** 2677; Trenn. u. quantitatit. Bestimm. d. methylirten Xanthine *M. Krüger* **3** 2821.
Puringruppe, Vermischte Beobachtt. in d. —·— *E. Fischer* **1** 267; Synthesen in d. —·— (Gesch. d. Harnsäurederivate, Constitut. u. Nomenclatur d. Purinkörper Bildd., Umwandll. u. Spalt., Verh. gg. Alkalien., Einfl. d. Structur auf d. physikal. Eigg. u. d. Verh., Löslichk. in Wasser, Schmelzpunkte, Flüchtigk., physiolog. u. pharmakolog. Bedeut. d. chem. Beobachtungen, tabellar. Uebersicht üb. d. Purinderivate) *ders.* **1** 435.
Pyrazin, $C_4H_4N_2$.
Pyrazine, Bild. aus α-Aminoketonen bezw. Dialkylketopyrrolidonen od. γ-Amino-α-dialkylacetessigestern *M. Conrad, K. Hock* **1** 1199.
Pyrazol, $C_3H_4N_2$.
Pyrazolderivate, Bild. aus Chinonen u. Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Seel* **2** 2293.
-Pyrazolderivate, Darstell. aus Benzolazo-diacetbernsteinsäureester *C. Bülow, A. Schlesinger* **3** 2880.
Pyrazolin, $C_3H_6N_2$.
Pyrazolon, $C_3H_4ON_2$.
Pyridazin, $C_4H_4N_2$.
Pyridazinon, $C_4H_6ON_2$.
Pyridazon, $C_4H_4ON_2$.
Pyridazon-Derivate, Synthese von — *A. Bistrzycki, H. Simonis* **1** 534.
Pyridin, C_5H_5N.
Pyridin-Derivate, Darst. von —·— aus Methylacetessigester *A. Sachs* **1** 61; Bild. aus Oximen ungesättigt. Ketone *M. Scholtz* **2** 1935.
Pyridon, C_5H_5ON.
Pyrimidin, $C_4H_4N_2$.
Pyrimidon, $C_4H_4ON_2$.
Pyrocinchonsäure, $C_6H_8O_4$.
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$.
Pyrographitsäuren, Definit., Bild., Eig.; Verh. gg. Salpetersäure u. Chlorsäure; chem. Natur d. — *L. Staudenmaier* **3** 2827.
Pyrographitsäure (Pyrographitoxyd von Brodie u. Berthelot), Chem. Natur d. — *L. Staudenmaier* **3** 2826.
Pyron, $C_5H_4O_2$.
Pyrrodiazol, $C_2H_3N_3$.
Pyrrol, C_4H_5N.
Pyrrolderivate, Vork. in äther. Oelen, Farbreactt. *E. u. H. Erdmann* **1** 1217; Bild. bei d. Condensat. von Acetondicarbonsäure mit Chloraceton dch. NH_3 *F. Feist, W. Metz* **2** 1766.
Pyrrolidin, C_4H_9N.
Pyrrolidincarbonsäuren, Darst. von — aus α,α'-Dibromadipinsäuren *R. Willstätter, W. v. Sicherer* **1** 1290.
Pyrrolidin-Derivate, Litt.-Uebersicht üb. d. —; Darst. von Dialkyl-4.4-keto-3-pyrrolidonen-5 aus γ-Amino-α-dialkylacetessigestern *M. Conrad, K. Hock* **1** 1199; Bild. von Pyrrolin- u. — aus Triacetonamin *H. Pauly, J. Rossbach* **2** 2000.

Pyrrolidon, C_4H_7ON.
Pyrrolin, C_4H_7N.
Pyrrolin-Derivate, Bild. von — u. Pyrrolidin-Derivaten aus Triacetonamin *H. Pauly, J. Rossbach* 2 2000.

Q.

Quecksilber, Beiträge zur Chemie d. — (Mol. Leitfähigk. von Mercurisalzen) *H. Ley, H. Kissel* 2 1357; App. zum Reinig. von — *W. Palmaer* 2 1391. —-Chlorid, Verb. in nichtwässrigen Lösungsmitteln gg. H_2S, NH_3, $SnCl_2$, $AgNO_3$, $CuBr_2$, Metalle, Oxyde, Hydroxyde u. Salze *A. Naumann* 1 1000. —-Chlorür, Bild. bei d. Einw. von $HgCl_2$ auf Alkohol *K. A. Hofmann* 1 871. —-Oxyd Einw.: auf Essigsäure u. Monochloressigsäure *K. A. Hofmann* 1 875. 880; auf *l*-Brombernsteinsäure *P. Walden* 2 1835. —-Oxydsulfat, Quantitat. Bestimm. d. Acetons mit — *C. Oppenheimer* 1 986. —-Oxydul, Einw. auf *l*-Brombernsteinsäure *P. Walden* 2 1836.

Quecksilberalkyle, Darst. aliphat. Chlorphosphine aus — *F. Guichard* 2 1572.

Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindungen, Einw. von Quecksilberoxydsalzen auf aromat. Verbb.; Anal. d. — — *O. Dimroth* 1 758, 759 Anm.; Substitut. von Alkohol u. Essigsäure dch. Quecksilber *K. A. Hofmann* 1 870.

Quecksilberoxydsalze, Einw.: auf aromat. Verbb. *O. Dimroth* 1 758; auf Alkohol, Acetylen u. Essigsäure *K. A. Hofmann* 1 870.

R.

Racemie, Löslichk. u. Schmelzp. als Kriteria f. racem. Verbb., *ps*-racem. Mischkrystalle u. inact. Conglomerate *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 537; racem. Umwandl. d. *K*-Racemats *J. H. van 't Hoff, W. Müller* 1 857; Erkenn. von Racemkörpern (dch. Bestimm. d. Löslichk. mit u. ohne Zusatz d. act. Componenten) *A. Ladenburg* 1 864, 2 1822; prinzipiell neue Methode zur Spalt. racem. Verbb. in d. act. Bestandtheile, Geschw. d. Esterbildung racem. Säuren mit opt.-act.-Alkoholen *W. Marckwald, A. McKenzie* 2 2130, vgl. auch *E. Fischer* 3 3617; Erkenn. von Racemkörpern im festen u. flüss. Zustande; Entgegn. an A. Ladenburg *H. W. Bakhuis Roozeboom* 2 2172; Erkenn. von Racemkörpern (Entgegn. an Ladenburg) *J. S. Kipping, W. J. Pope* 2 2225; Spalt. einig. racem. Aminosäuren in d. opt.-act. Componenten *E. Fischer* 2 2451, 3 3638; Spalt. d. *N*-Alkyl-α-pipecoline; Vergl. d. opt. Verh. ders. mit α-Pipecolin *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* 2 2520; Spalt. d. α-α'-Dimethylpiperidins *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2525; Spalt. racem. Verbb. in ihre act. Bestandthh. *P. Walden* 3 2703; Spalt. d. racem. *trans*-Hexahydrophtalsäure *A. Werner, H. E. Conrad* 3 3047.

Racemie, Partielle. Umwandlungstemp. d. neutralen traubens. Strychnins *A. Ladenburg, G. Doctor* 1 50.

ps-Racemie, Löslichk. u. Schmelzp. als Kriteria f. racem. Verbb., *ps*-racem. Mischkrystalle u. inact. Conglomerate *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 537.

Radicale, Elektr Spannungsreihe d. — *R. Abegg* 1 293.

Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Reactionen. — in nichtwässrigen Lösungsmitteln *A. Naumann* 1 999; sterische Hinder. chem. —. dch. *o*-Substituenten *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 848; I. *p*-Nitrobenzylbasen *C. Paal, C. Benker* 1 1251; II. *o*-Oxybenzylbasen *C. Paal, F. Härtel* 2 2057; Einw. von Trimethylenbromid auf prim. aromat. Ba-

sen *M. Scholtz* 2 2251; vgl. auch *K. Auwers* 3 3000.
Reactionsgeschwindigkeit d. Diazotierungsprocesses *A. Hantzsch, M. Schümann* 2 1691, 1701.
Reduction, Elektrolyt. — von Säureamiden zu Alkylaminen *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 68.
Refraction, tautom. Verbb. in versch. Solventien *J. W. Brühl* 2 2326.
Resacetophenon, $C_8H_8O_3$.
Resodicarbonsäure, $C_8H_6O_6$.
Resorcin, $C_6H_6O_2$.
Resorcylaldehyd, $C_7H_6O_3$.
Resorcylsäure, $C_7H_6O_4$.
Resodiacetophenon, $C_{10}H_{10}O_4$.
Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$.
Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$.
Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$.
Rhodamin, $C_{20}H_{14}O_3N_2$.
Rhodan-Gruppe, CNS.
Ricinolsäure, $C_{18}H_{34}O_3$.
Ringe, Litteraturzusammenstell. üb. N-haltige heptacycl. — *S. Gabriel, Th. A. Maass* 1 1266; Litteraturzusammenstell. üb. S-haltige —; Darst. cycl. Disulfide u. Disulfone *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1375; Umwandl. von 5-gliedrigen in 6-gliedrige carbocyclische — *W. Meiser* 2 2056.
Ringschliessung, Verhinder. d. — dch. *o*-Substituenten *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 848; — unt. Abspalt. aromat. gebund. Nitrogruppen *A. Werner, Th. Herberger* 3 2686; vgl. *F. Kehrmann*, 3 2603.
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Rosanilin, $C_{20}H_{21}ON_3$, s. *symm. p*-Triamino-diphenyl-*m*-tolyl-carbinol, Chlorid d. —.
Rosindon, $C_{22}H_{14}ON_2$.
Rosindulin, $C_{32}H_{17}ON_3$.
R-Säure, s. $C_{10}H_8O_7S_2$, Naphtol-2-disulfosäure-3.6.
Rubidium-Hydroxyd, Einw. auf *l*-Chlorbernsteinsäure *P. Walden* 2 1834. —-Jodid, Löslichkeit, elektr. Leitfähigk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2; Leitfähigk. in Wasser bei 0° *ders.* 3 2864.
Rübenzucker, Vork. von Cholesterin in Prodd. d. —-Fabricat. *Ed. O. v. Lippmann* 1 1210; Bild. von *d*-Trioxyglutarsäure bei der Zers. schwach saurer —-Legg. *ders.* 1 1213.

S.

Saccharin (Benzoësäuresulfinid), $C_7H_5O_3NS$.
i-Saccharin, $C_6H_{10}O_5$.
i-Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$.
Säureamide, Umlager. von Imidoäthern in *N*-alkylirte — *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 40; Reduct. zu Alkylaminen *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 68; Darst. aromat. — aus Kohlenwasserstoffen od. Phenoläthern mittels Harnstoffchlorid u. $AlCl_3$; Verseif. mittels N_2O_3 in verd. schwefels. Lsg. *L. Gattermann* 1 1117; *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1123; mol. Leitfähigk. von Hg-Salzen d. — *H. Ley, H. Kissel* 2 1358.
Säureanhydride, Einw.: auf prim. Aminokörper in indiff. Lösungsmitteln *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2123; auf d. alkaliunl. Phenolbromide *K. Auwers* 3 2981.
Säureester, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Spalt. racem. Säuren dch. d. versch. Geschw. d. —-Bild. mit opt.-act. Alkoholen *W. Marckwald, A. McKenzie* 2 2131; vgl. *P. Walden* 3 2703.
Säurehaloide, Einw. auf alkaliunl. Phenolbromide *K. Auwers* 3 2981.
Säuren, Darst. aromat. — aus Kohlenwasserstoffen od. Phenoläthern mittels Harnstoffchlorid u. $AlCl_3$; Bild. aus d. Amiden dch. N_2O_3 in verd. schwefels. Lsg. *L. Gattermann* 1 1117; *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1123; Bestimm. d. Stärke u. Constitut. von — dch. d. mol. Leitfähigk. d. Hg-Salze *H. Ley, H. Kissel* 2 1362; Berechn. d. Flüssigkeitsdauer d. höh. Paraffine u. aliphat.

— *F. Krafft* 2 1634; Zers. organ. — dch. Spaltpilze *O. Emmerling* 2 1915; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Charakteristik von schwachen — u. von Pseudosäuren; Bestimm. d. Affinitätsconstanten u. Einfl. d. Temp. auf dieselben; Indicatorreactionen; Verh. gg. NH_3: Alkalisalze *A. Hantzsch* 3 3066; Einw. von Salpetersäure auf aliphat. —, welche d. *i*-Propylgruppe enthalten *J. Bredt, J. Kershaw* 3 3661.

ps-Säuren, s. Pseudosäuren.

Safranin, $C_{18}H_{16}ON_4$.

Safranin-Farbstoffe, Analoge Constitut. d. Oxazin-, Thiazin- u. —— *F. Kehrmann* 3 2601; orthochinoide Structur d. —, Oxazin- u. Thiazin-Farbstoffe *A. G. Green* 3 3155.

Salicylaldehyd, $C_7H_6O_2$.

Salicylsäure, $C_7H_6O_3$.

Saligenin, $C_7H_8O_2$.

Salpetersäure, Bild. bei d. Einw. von H_2O_2 auf $NH_2.OH$ *S. Tanatar* 1 243; Darst. rauch. — mittels Formaldehyd *L. Vanino* 1 1392; Einw. von — u. Nitroschwefelsäure auf Grenzkohlenwasserstoffe *W. Markownikoff* 2 1441; Einw. auf Säuren d. Fettreihe, welche d. *i*-Propylgruppe enthalten *J. Bredt, J. Kershaw* 3 3661.

Salpetrige Säure, Mol. Leitfähigk. d. Hg-Salzes, Constitut. *H. Ley, H. Kissel* 2 1363; Nichtzers. von $NaNO_2$ dch. Essigs. bei Ggw. von viel K- od. NH_4-Acetat *E. Bamberger* 2 1808; Einw. auf Dimethylanilinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1885, 1896; Nitrir. tert. aromat. Diamine mittels — *C. Häussermann, E. Bauer* 2 1912; Abspalt. aus aromat. Verbb. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2686; vgl. auch *F. Kehrmann* 3 2603.

Salze, Unterschiede bei d. Bild. d. — von Säuren u. *ps*-Säuren *A. Hantzsch* 1 577; Verh. in nichtwässrigen Lösungsmitteln *A. Naumann* 1 999; Definit. von — zweiter Klasse *H. Ley, H. Kissel* 2 1362; Sieden colloid. Salzlsgg. *F. Krafft* 2 1584; Krystallisationsbedingg. colloid. Salzlsgg. *ders.* 2 1596; Lsg. u. Wiederabscheid. von — als Folge von deren hydrolyt. Spalt. *ders.* 2 1597; colloid. — als Membranbildner beim Färbeprocess *ders.* 2 1608; Abhängigk. d. Wellenlängen im Absorptionsspectrum vom säurebild. Bestandth. d. — *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2658; Löslichk., elektr. Leitfähigk., Mol.-Gew., Reactionen in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Charakteristik d. — schwacher Säuren, Schütz. d. Hydrolyse dch. Leitfähigk., Bestimm. dch. Verseifungsgeschw. *A. Hantzsch* 3 3076.

Salzsäure, Spalt. von Homologen d. Benzophenons dch. — *M. Weiler* 2 1908.

Samarium, Mol. Susceptibilität d. ——Chlorids *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3346.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$.

Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$.

Sarcosin, $C_3H_7O_2N$.

Sauerstoff, Spec. Gew. d. flüss. — *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 48; spec. Gew. d. flüss. —, Gehalt d. flüss. Luft an — *dies.* 2 1416; Sdp. *dies.* 2 1821; Valenzwinkel d. —, Verb. bei Verkettungsreactt. *C. A. Bischoff* 2 1954; Annahme von 4-werth. — in d. Oxazin-Farbstoffen *F. Kehrmann* 3 2601; vgl. auch *A. G. Green* 3 3155.

Scheidetrichter, Hahnloser — *G. W. A. Kahlbaum* 1 509.

Schmelzpunkt, Löslichk. u. — als Kriteria für racem. Verbb., *ps*-racem. Mischkrystalle u. inactive Conglomerate *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 537.

Schmelzwärme, Bezieh. z. Medial-

energie d. Lösungsmittel *J. W. Brühl* 2 2330.

Schwefel, Stereochemie d. 5-werthig. Stickstoffs u. Bemerkk. üb. d. 4-werthig. —-Atom *O. Aschan* 1 988, 993: Annahme von 4-werthig. — in d. Thiazin-Farbstoffen *F. Kehrmann* 3 2601; vgl. auch *A. G. Green* 3 3155; Geb. d. Niedermoore an — *G. Krämer, A. Spilker* 3 2941; Prüf. —-haltig. organ. Substanzen auf Stickstoff *E. Täuber* 3 3150.

Schwefelsäure, Bild. aus Hydroxylamin u. SO_2 *S. Tanatar* 1 242; Einw. conc. — auf aromat. Ketone *A. Klages, G. Lickroth* 2 1552; Gehalt d. Platanenblätter an — während d. Wachsens u. Absterbens *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2579.

Schweflige Säure, Einw.: auf Hydroxylamin *F. Raschig* 1 394; auf Diazoverbb. bei Ggw. von Kupfer *L. Gattermann* 1 1137; auf Dimethylanilinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1883, 1891; flüss. — — als ionisirend. Lösungsmittel; Löslichk., elektr. Leitfähigkeit u. Mol.-Gew. von Salzen in — —, mol. Siedepunktserhöh. d. — — *P. Walden* 3 2862.

Schweizer's Reagens, Einw., auf Cellulose *G. Bunte, R. Wolffenstein* 2502.

Seeschlick, ' standth. d. — von Ludwigshof Anal. d. Asche u. d. Erdwachses aus —, künstl. Bild. von Erdöl aus — *G. Krämer, A. Spilker* 3 2941.

Seifen, Sieden wss. u. salzhaltig. —-Lsgg., Darst., Mol.-Gew.-Bestimm. in Alkohol *F. Krafft* 2 1585, 1594; hydrolyt. Spalt. d. — *ders.* 2 1597.

Semicarbazid, CH_5ON_3.

Senföle, Einw.: auf Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 955; auf Phenylhydrazin *W. Marckwald* 1 1083; Bild. aus d. Glucosiden einig. Kressen-Arten *J. Gadamer* 2 2835; Einw. auf *o*-Amino-azokörper, Ueberf. d. Condensationsprodd. in Triazine *M. Busch, L. Hartmann* 3 2960; Einw. auf Diacetonamin *W. Traube, H. Lorenz* 3 3156.

Siedepunkt, Sieden colloïd. Salzlsgg. (Seifen) *F. Krafft* 2 1584; Abhängigk. d. — hochmolekul. Substanzen beim Vacuum d. Kathodenlichts von d. Höhe d. erzeugten Dampfsäule *ders.* 2 1626.

Silber, Verwend. von —-Pulver bei d. trockn. Destillat. organ. Verbb. u. d. Dampfdichtebestimm. *W. Königs, E. Lossow* 1 718; quantitat. Bestimm. mittels H_2O_2 *L. Vanino, L. Seemann* 2 1971; quantitat. Trenn. von AgCl u. AgJ dch. Formaldehyd *L. Vanino, O. Hauser* 3 3615. —-Nitrat, Verh. in nichtwässrigen Lösungsmitteln gg. $CuBr_2$, S, BaJ_2, KSCN, Metalle, Oxyde, Hydroxyde u. Salze *A. Naumann* 1 1003. —-Nitrit, Verh. gg. d. alkaliunlösl. Phenolbromide *K. Auwers* 3 2982. —-Oxyd, Einw. auf *d*- u. *l*-Chlorbernsteinsäure *P. Walden* 2 1835, 1843.

Silicate, Aufschliess. dch. Borsäureanhydrid (Anal. d. Disthens u. Topases) *P. Jannasch, H. Weber* 2 1670.

Silicium, Darst., Einw. von Chlor *L. Gattermann, S. Ellery* 1 1114. —-Octochlorid, Darst., Eig., Ueberf. in Silicomesoxalsäure *dies.* 1 1114.

Silicomesoxalsäure, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Ellery* 1 1115.

Skatol, C_9H_9N.

Sobrerol, $C_{10}H_{18}O_2$.

Sobrerytrit, $C_{10}H_{20}O_4$.

Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$.

Sorbit, $C_6H_{14}O_6$.

Sorbose-Bacterium, Vork., Eig., Ident. mit d. Bacterium xylinum *O. Emmerling* 1 541.

Spaltpilz-Gährungen, Ueb. — (Ueberf. d. Aepfelsäure in Bernsteinsäure) *O. Emmerling* 2 1915.
Spectralanalyse von Neodym u. Praseodym, quantit. Absorptions- — *W. Muthmann, L. Stützel* 3 2653, 2661.
Spec. Gewicht d. Camphorarten u. verwandt. Verbb. *J. W. Brühl* 1 1224; — — einig. verflüssigt. Gase *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1415.
Spec. Wärme, Bezieh. d. — —, Verdampfungs- u. Schmelz-Wärme zur. Medialenergie d. Lösungsmittel *J. W. Brühl* 2 2330.
Stärke, Vergähr. von — dch. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 2 2090; Einw. von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure *Zd. H. Skraup* 2 2413.
Stärke, Lösliche, Bild. aus Acetylirungsprodd. d. Stärke *Zd. H. Skraup* 2 2413.
Staphisagroïdin, $C_{40}H_{10}O_4N_2$.
Staphisagroïn, $C_{40}H_{46}O_7N_2$.
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$.
Stereochemie, Säure- u. Alkali-Stabilität stereoisom. Oxime *R. Abegg* 1 291; ster. Hinder. chem. Reactt. dch. *o*-Substituenten *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 848: — I. *p*-Nitrobenzylbasen *C. Paal, C. Benker* 1 1251; II. *o*-Oxybenzylbasen *C. Paal, F. Härtel* 2 2057; Einw. von Trimethylenbromid auf prim. aromat. Basen *M. Scholtz* 2 2251; vgl. auch *K. Auwers* 3 3000; Einfl. d. Stell. von Substituenten auf d. Spaltbark. aromat. Ketone u. Carbonsäuren dch. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1554; gegenseit. Umwandl. opt. Antipoden. IV. u. V. Mittheil. *P. Walden* 2 1833, 1855; Lager. d. C-Atome im Hexamethylenring; opt.-act. *trans*-Hexahydrophtalsäuren *A. Werner, H. E. Conrad* 3 3046. — — d. Piperidinbasen: Krystallformen d. Piperidinbromhydrats u. Methyl-allyl-anilinpikrats *E. Wedekind* 3 1409; Vergl. d. opt. Verh. d. Alkylpiperidine *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* 2 2520; stereoisom. Formen d. α, α'-Dimethyl-piperidins *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2525; Charakter. stereoisomer. Ammoniumsalze *E. Wedekind* 3 3561. — d. Stickstoffs: Ueb. d. 5-werthige asymm. N-Atom. I. Die Raumerfüllung *E. Wedekind* 1 511; II. Fälle inactiver Stereoisomerie *ders.* 1 517; III. Piperidiniumessigsäureoxydhydrat *ders.* 1 722; IV. Krystallform d. Piperidinbromhydrats u. Methyl-allyl-anilinpikrats *ders.* 2 1409; V. Charakteristik stereoisom. Ammoniumsalze *ders.* 3 3561; Stereochemie d. 5-werthig. Stickstoffs u. Bemerkk. üb. d. 4-werthig. Schwefelatom *O. Aschan* 1 986; Darst. stereoisom. Thiosemicarbazide *W. Marckwald* 1 1081; Z. — N-haltiger Basen (Diaminopentane aus Acetylacetondioxim) *C. Harries, T. Haga* 1 1192; üb. Spalt. d. Methyl-äthyl-propyl-*i*-butylammoniumchlorids; Entgegn. an Le Bel *W. Marckwald* 3 3508.
Stickstoff, Bild. aus $NH_2.OH$ u. H_2O_2 *S. Tanatar* 1 243; spec. Gew. d. flüss. — *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1417; Geh. d. Platanenblätter an — während d. Wachsens u. Absterbens *G. M. Tucker, B. Tollens* 3 2579; Prüf. S-haltig. organ. Substanzen auf —, Bild. von Cyaniden mit Hülfe d. — d. Luft bei Ggw. von Eisen *E. Täuber* 3 3150; Stereochemie d. — vgl. u. Stereochemie.
Stickstoffbromide, Substituirt. — u. ihre Bezieh. zur Bromsubstitut. in Aniliden u. Anilinen *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3573.
Stickstoffoxyd, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; gas-

analyt. Bestimm. *G. v. Knorre, K. Arndt* 2 2136.
Stickstoffoxydul, Gasanalyt. Bestimm. *G. v. Knorre, K. Arndt* 2 2140; Bild. aus Iminodihydroxamsäure *E. Bamberger, J. Müller* 3 3552.
Stickstoffperoxyd, Einw. auf Quecksilbermethyl u. Formoxim *E. Bamberger, J. Müller* 3 3546.
Stickstoffwasserstoffsäure, Darst. aus Chlorstickstoff u. Hydrazin *S. Tanatar* 2 1399; Affinitätsconstante *A. Hantzsch* 3 3072.
Stilben, $C_{14}H_{12}$.
Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$.
Stuffer'sche Verseifungsregel, Gültigk. bei Trimethylen- u. Tetramethylen-Disulfonen *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1374, 1378.
Styrol, C_8H_8.
Styryl-Radical[1]), C_8H_7 (= $C_6H_5 . CH:CH .$).
Suberan, C_7H_{14}.
Suberen, C_7H_{12}.
Succinanil, $C_{10}H_9O_2N$.
Succinimid, $C_4H_5O_2N$.
Succinyloberusteinsäure, $C_8H_8O_6$.
Sulfamide, Verh. d. — prim. Amine gg. Alkali *W. Marckwald* 3 3512.
Sulfaminsäure, Bild. aus $NH_2.OH$ u. SO_3 *F. Raschig* 1 394; *S. Tanatar* 1 1016.
Sulfinsäuren, Darst. aus Diazoverbb., Reduct. zu Mercaptanen, Oxydat. zu Sulfosäuren *L. Gattermann* 1 1136, 1147, 1153.
Sulfoharnstoff, CH_4N_2S.
Sulfonal, $C_7H_{16}O_4S_2$.
Sulfosäuren, Darst. aromat. — aus Sulfinsäuren *L. Gattermann* 1 1153.
Sulfoxyarsensäure, Bild. bei d. Einw. von Alkalihydroxyden auf As_2S_3 u. von H_2S auf Arsensäure, Eig., Anal. d. *tert.* Na-Salzes *Le Roy W. McCay* 2 2472.
Sulfuran, $C_5H_{10}S_2$.
Super- s. Hyper-.
Susceptibilität, Mol. — d. Salze seltener Erden *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3344.
Synthesen. Organ. — mittels $FeCl_3$ *M. Nencki* 2 2414; *N. Meisel* 2 2419; *A. Gurewitsch* 2 2424; *L. Rózycki* 2 2428.

T.

Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$.
Tannin, Mol.-Gew. in Wasser, colloid. Eigg., Theorie d. Färbens mit —, Salze d. Rosanilins, Methylenblaus, Chrysoidins u. Auramins, Einw. auf Brechweinstein *F. Krafft* 2 1613.
Taurin, $C_2H_7O_3NS$.
Tautomerie, Ueb. tautomere Formen beim Acetessigester, d. Alkylidenbisacetessigestern u. d. Condensationsprod. aus Carvon + Acetessigester + HCl *P. Rabe* 1 84; Constitutionsbestimm. von Körpern mit labilen Atomgruppen *A. Hantzsch* 1 575; Auftreten von — bei Verbb. mit negat. Gruppen *F. Henrich* 1 671; — von Verbb. d. Campherreihe *J. W. Brühl* 1 1235; Auftreten von — -Erscheinungg. in Lsgg., Beziehung d. tautomerisirend. Kraft d. Solventien z. Dissociationsvermög. u. d. Dielektricitätsconstante, Beziehung zwisch. Tautomerisat. u. Ionisat., kryoskop. Verh. von Keto- u. Enol-Verbb. *J. W. Brühl* 2 2326; Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Constitut. d. Acetessigesters u. ähnl. Verbb. *W. Wislicenus* 3 2837; s. a. Optische Activität, Racemie u. Stereochemie.
Tectochrysin, $C_{16}H_{12}O_4$.
Temperatur, Messungen tiefer — *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1818.

[1]) In der Litteratur wird auch der Rest $C_6H_5 . CH:CH . CH_2$. häufig »Styryl« genannt; letzterer ist im Register als »Cinnamyl« bezeichnet.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$.
Terephtalaldehyd, $C_8H_6O_2$.
Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$.
Terpan, $C_{10}H_{20}$.
Terpone, Anlager. von Formaldehyd an einige — *O. Kriewitz* 1 57.
Terpenreihe, Ortsbestimm. in d. —. XXIV. Erschöpfende Bromir. von *i*-Geraniolen u. Jonen *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2429; XXV. *s*-Lactone *A. Baeyer, O. Stuffert* 3 3619.
Terpentinöl, Einw.: von Paraformaldehyd *O. Kriewitz* 1 57; von HClO auf französ. — *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2064; von HJ auf französ. — *G. Wagner, W. Brickner* 2 2311.
Terpenylsäure, $C_5H_{12}O_4$.
Terpinen, $C_{10}H_{16}$.
Terpineol, $C_{10}H_{18}O$.
Tetrahydropyronverbindungen, Bild. u. Aufspalt. d. *o*-Dimethoxy- u. *o*-Diäthoxy-Diphenyl-tetrahydro-*γ*-pyrondicarbonsäure *P. Petrenko-Kritschenko* 1 809; Hydroxylaminderivate d. — *P. Petrenko-Kritschenko, S. Rosenzweig* 2 1744.
Tetrazin, $C_2H_2N_4$.
Tetrazolium-Radical, CH_3N_4.
Thallium-Hydroxyd, Einw. auf *l*-Brombernsteinsäure *P. Walden* 2 1837, 1843; —-Sesquioxyd, Einw. auf *l*-Brombernsteinsäure *ders.* 2 1838.
Thebaïn, $C_{19}H_{21}O_3N$.
Thebenin, $C_{18}H_{19}O_3N$.
Thebenol, $C_{17}H_{14}O_3$.
Theobromin, $C_7H_8O_2N_4$.
Theobromursäure, $C_7H_8O_5N_4$.
Theophyllin, $C_7H_8O_2N_4$.
Thetine, Allgem. üb. Bild., Eig., Constitut. d. —, ihrer Salze u. Doppelsalze, Derivate d. Diäthylendisulfidthetins *D. Stroemholm* 3 2892.
Thiazin-Farbstoffe, Constitut d. — u. 4-werthig. Schwefel *F. Kehrmann* 3 2601; orthochinoide Structur d. Oxazin-, Safranin- u. —. Farbstoffe *A. G. Green* 3 3155.
Thiazol, C_3H_3NS.
Thiazolin, C_3H_5NS.
Thioacetaldehyde, Gesch. u. Constitut. d. —. Verh. d. flüss. — *H. Klinger* 2 2194; *E. Fromm* 3 2650.
Thiobiazolon, $C_2H_2ON_2S$.
Thiobiazolone, Bild. substit. — aus *syn*-Thiosemicarbaziden *W. Marckwald* 1 1081.
Thiocarbanilid, $C_{13}H_{12}N_2S$.
Thiodiazol, $C_2H_2N_2S$.
Thiofluorescein, $C_{20}H_{12}O_3S_2$.
Thioguäthol, $C_3H_{10}OS$.
Thioguajacol, C_7H_8OS.
Thioharnstoff, CH_4N_2S.
Thioharnstoffe, Darst. asymm. dialkylirt. — aus Dialkylcyanamiden *O. Wallach* 2 1872; Darst. aromat. — aus Aminen u. CS_2 in Ggw. von freiem Schwefel *A. Hugershoff* 2 2245; Harnstoff- u. Thioharnstoff-Derivate aus Diacetonamin *W. Traube, H. Lorenz* 3 3156; Acylderivate d. aromat. —, Isom. u. Constitut. ders. *A. Hugershoff* 3 3649.
Thiophen, C_4H_4S.
Thiophenole, Einw. auf Fluoresceïnchlorid *L. Gattermann* 1 1129; Darst. aus Sulfinsäuren *ders.* 1 1147.
Thiopurine, Bild., Constitut., Zusammenstell. d. Derivate *E. Fischer* 1 484.
Thiosalicylsäure, $C_7H_6O_2S$.
Thiosemicarbazid, CH_5N_3S.
Thiosemicarbazide, Darst. stereoisom. — *W. Marckwald* 1 1081.
Thiouramil, $C_4H_5O_2N_2S$.
Thymol, $C_{10}H_{14}O$.
Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$.
Tolualloxazin, $C_{11}H_8O_2N_4$.
Tolubenzoflavin, $C_{21}H_{19}N_3$.
Toluchinolin, $C_{10}H_9N$.
Toluchinolon, $C_{10}H_9ON$.
Toluchinon, $C_7H_6O_2$.
Toluidin, C_7H_9N.

Toluketotriazin, $C_8H_7ON_3$.
Toluol, C_7H_8.
Tolutriazin, $C_8H_9N_3$.
Toluylaldehyd, C_8H_8O.
Toluylenhydrat, $C_{14}H_{14}O$.
Toluylsäure, $C_9H_8O_2$.
Tolyl-Gruppe, C_7H_7.
Topas, Aufschliess. dch. Borsäureanhydrid, Anal. *P. Jannasch, H. Weber* 2 1673.
Toxigenon, $C_{19}H_{24}O_3$.
Traubensäure, $C_4H_6O_6$.
Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$.
Triacetonalkamin, $C_9H_{19}ON$.
Triacetonamin, $C_9H_{17}ON$.
Triacetonin, $C_9H_{17}N$.
Triacetonin-Radical, $C_9H_{16}N$.
Triazan, ($= H_2N.NH.NH_2$), Derivate d. — u. *cyclo*-Triazans, *H. Voswinckel* 2 2481, 3 2770.
cyclo-Triazan, $\left(HN<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right)$, Derivate d. — *H. Voswinckel* 2 2481, 3 2770.
Triazine, Bild. aus *o*-Amino-azokörpern *M. Busch, L. Hartmann* 3 2959.
Triazol, $C_2H_3N_3$.
Triazolene, Definit., Darst., Eig., Anal., Constitut., Kuppel. zu Azofarbstoffen, Verh. *E. Bamberger* 2 1773.
Tribenzoylenbenzol, $C_{27}H_{18}O_3$.
Tricarballylsäure, $C_6H_8O_6$.
Trimellithsäure, $C_9H_6O_6$.
Trimesinsäure, $C_9H_6O_6$.
Trimethylendisulfone, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. Alkali *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1372.
Trimethylenmercaptale, Darst. von — u. Disulfonen *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1380.
Trimethylenmercaptole, Darst. von — u. Oxydat. ders. zu Disulfonen *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1384.
Triphenazinoxazin, $C_{18}H_{11}ON_3$.
Triphendioxazin, $C_{18}H_{10}O_2N_2$.
Troïlit, Eig., krystallograph. Ident. mit Magnetkies u. künstl. Schwefeleisen *G. Linck* 1 895.
Tropäolinsäure, $C_8H_9O_4NS_2$.
Tropäolum majus (Kapuzinerkresse), Aether. Oel u. Glucosid d. — *J. Gadamer* 2 2336.
Truxen, C_9H_6.
Truxon, C_9H_6O.
Türkischroth-Färberei, Theorie d. — *F. Krafft* 2 1618.
Tyrosin, $C_9H_{11}O_3N$.

U.

Ueber- s. Hyper-.
Uebersättigungsapparat *F. Krafft* 2 1605.
Umbelliferon, $C_9H_6O_3$.
Umwandlung, Gegenseit. — opt. Antipoden. IV. (Einw. von Metallhydroxyden auf opt. act. Halogenbernsteinsäuren) *P. Walden* 2 1833; V. (Bezeichn. opt. act. Verbb.; Definit. von opt.-norm. u. -anorm. Reactt.) *ders.* 2 1855.
Unterbromige Säure, Einw. auf Anilide *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3573.
Unterchlorige Säure, Einw. von H_2O_2 *S. Tanatar* 1 1013.
Uracil, $C_4H_4O_2N_2$.
Uran, Herstell. mit Hülfe flüss. Luft *A. Stavenhagen* 3 3065.
Urazin, $C_2H_4O_2N_4$.
Urazol, $C_2H_3O_2N_3$.
Ureïdin, $C_4H_6O_2N_4$.
Urethan, $C_3H_7O_2N$.
Urethylan, $C_3H_5O_2N$.
Uvitinsäure, $C_9H_8O_4$.

V.

Vacuumdestillation, Ueb. — u. einig. Regelmässigkk., welchen d. im luftleeren Raum erzeugt. Flüssigkk. u. Dämpfe gehorch. *F. Krafft* 2 1623.
Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$.
Valerolacton, $C_5H_8O_2$.
Valeryl-Gruppe, C_5H_9O.

Vanillin, $C_8H_8O_3$.
Ventil, Herstell. eines Glasstab-Ventils f. Aspiratoren *A. Rosenheim* 2 1831.
Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$.
Verbrennungswärme d. Campherarten u. verwandt. Körper (Stohmann) *J. W. Brühl* 1 1228.
Verdampfung, Erscheinn. bei d. — von Lsgg. racem. Verbb., *ps*-racem. Mischkrystalle *u.* inact. Conglomerate *H. W. Bakhuis Roozeboom* 1 538.
Verdampfungswärme, Beziehn. z. Medialenergie d. Lösungsmittel *J. W. Brühl* 2 2329.
Verkettungen, Studien üb. —, XXXVI. Na-Methylat u. α-Bromfettsäureester *C. A. Bischoff* 2 1748; XXXVII. Na-Aethylat u. α-Bromfettsäureester *ders.* 2 1755; XXXVIII. Na-Propylat u. -*i* Propylat u. α-Bromfettsäureester *ders.* 2 1761; XXXIX. Na-Verbb. d. isom. Butylalkohole u. α-Bromfettsäureester *ders.* 2 1940; XXXX. α-Bromfettsäureester u. d. Na-Verbb. d. *i*-Amyl-, Octyl- u. *i*-Capryl-Alkohols *ders.* 2 1948; XXXXI. Charakteristik d. Verh. d. gesättigt. einwerth. Alkohole gg. α-Bromfettsäureäthylester *ders.* 2 1953.
Verseifungsgeschwindigkeit, Bestimm. d. Hydrolyse von Na-Phenolaten dch. — *A. Hantzsch* 3 3080; — d. Acetessigesters *H. Goldschmidt, L. Oslan* 3 3390.
Vinyl-Rest, C_2H_3.
Violursäure, $C_4H_3O_4N_3$.
Volumen d. Gemische von Alkoholen mit Fettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1958.

W.

Wasser. Einfl. d. — auf d. Addit. d. Aethylenoxyds an NH_3 u. Amine *L. Knorr* 1 729; Einw. auf opt. act. Halogenbernsteinsäuren *P. Walden* 2 1840; Beziehh. zwisch. d. Medialenergie d. — u. seinen physikal. Eigg. *J. W. Brühl* 2 2329.
Wasserstoff, Erhöh. d. Reactionsfähigk. von — -Atomen dch. d. Ggw. negat. Gruppen *F. Henrich* 1 671; Allgem. üb. Reactionsfähigk. von — -Atomen *W. Markownikoff* 2 1442.
Wasserstoffhyperoxyd, Einw. auf Hydroxylamin *S. Tanatar* 1 243; Oxydat. tert. Aniline zu Dialkylanilinoxyden mittels — *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 344; Einw. auf organ. Basen (Entgegn. an E. Bamberger) *R. Wolffenstein* 1 688; Einw. auf Dialkylaniline (Erwider. an R. Wolffenstein) *E. Bamberger* 1 1159; Einw.: auf Halogensauerstoffsäuren *S. Tanatar* 1 1013; auf kohlens. Salze *ders.* 2 1544; Verwend. zur quantitat. Bestimm. von Au u. Ag u. zur Trenn. von Pt u. Ir *L. Vanino, L. Seemann* 2 1968; quantitat. Bestimm. d. Formaldehyds dch. alkal. — -Lsg. *O. Blank, H. Finkenbeiner* 2 2141; Einw.: auf Cellulose *G. Bumcke, R. Wolffenstein* 2 2496; auf tert. Basen (spec. *N*-Alkyl- u. *N*-Acyl-Piperidine) *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2507; auf fluorbors. u. orthofluorbors. Kalium *P. Melikoff, S. Lordkipanidze* 3 3349.
Weinsäure, $C_4H_6O_6$.
Winterkresse s. Barbaraea praecox.
Wismuth, Einw. von $SnCl_2$ auf — -Salze, Bild. von colloid. — *L. Vanino, F. Treubert* 1 1072. — -Oxydul, Nichtexistenz d. — *dies.* 1 1072. — -Stannate, Nichtexistenz d. — von Schneider *dies.* 1 1075. — -Sulfür, Nichtexistenz d. — *dies.* 1 1078.
Wolfram, Darst. in regulin. Form mittels Al, Eig. *A. Stavenhagen* 2

1513; Herstell. unt. Anwend. flüss. Luft, Bild. von Lithium-Wolfram-Bronze aus Lithiumparawolframat *ders.* 3 3064.

X.

Xanthin, $C_5H_4O_2N_4$.
Xanthion, $C_{13}H_9OS$.
Xanthogensäure, CH_2OS_2.
Xanthogensäureester, Darst. ungesättigt. Kohlenwasserstoffe aus d. — d. Alkohole u. aus Dixanthogenverbb. *L. Tschugaeff* 3 3333.
Xanthon, $C_{13}H_8O_2$.
Xanthonsäure, $C_{13}H_{10}O_3$.
Xenon, Chem. Natur, Bezieh. z. period. System *B. Brauner* 1 708.
Xylenol, $C_8H_{10}O$.
Xylidin, $C_8H_{11}N$.
Xylol, C_8H_{10}.
Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$.
Xylose, $C_5H_{10}O_5$.
Xylylenbromhydrin, C_8H_9OBr.
Xylylenglykol, $C_8H_{10}O_2$.
Xylylenrest, C_8H_6.
Xylyl-Gruppe, C_8H_9.
Xylylsäure, $C_9H_{10}O_2$.

Y.

Ytterbium, Mol. Susceptibilität d. — -Chlorids *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3346.
Yttrium, Mol. Susceptibilität d. — -Chlorids *H. du Bois, O. Liebknecht* 3 3346.

Z.

Zimmtaldehyd, C_9H_8O.
Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$.
Zink, Löslichk. d. Halogensalze, Hydrate ders. *R. Dietz* 1 90. — -Bromid, Löslichk. d. — u. d. Hydrate mit 3 u. 2 Mol. H_2O *ders.* 1 92. — -Chlorid, Löslichk. d. — u. d. Hydrate mit 3, $2^1/_2$, 2, $1^1/_2$ u. 1 Mol. H_2O *ders.* 1 90. — -Jodid, Löslichk. d. — u. d. Hydrate mit 2 Mol. H_2O, Nichtexistenz d. Salzes $ZnJ_2 + 4H_2O$ (von Lubarsky) *ders.* 1 93. — -Nitrat, Löslichk. d. Hydrate mit 9, 6 u. 3 Mol. H_2O *R. Funk* 1 99.
Zinn-Chlorür, Einw. auf Wismuthsalze *L. Vanino, F. Treubert* 1 1072. — -Hydroxydul, Einw. auf *l*-Chlorbernsteinsäure *P. Walden* 2 1836.
Zooglöamasse, Bestandth. d. —, welche d. Sorbosebacterium bildet, Einw. von conc. Salzsäure *O. Emmerling* 1 541.
Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Zucker s. a. u. Rüben-Zucker.
Zuckerarten, *p*-Nitrophenylosazone einig. — *E. Hyde* 2 1815: Verh. gg. Formaldehyd + Salzsäure *B. Tollens* 3 2585; Reindarst. u. Trenn. von Zuckern mittels α-Phenylbenzylhydrazin *O. Ruff, G. Ollendorff* 3 3234.
Zuckergruppe, Darst. d. einbas. Säuren d. — *O. Ruff* 2 2273.
Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.
Zymase, Existenz d. —, Verh. gg. Glycerin, antisept. Mittel u. beim Erhitzen *E. Buchner, R. Rapp* 1 127: — -Vorrath d. Hefezellen *dies.* 2 2087: künstl. Anreicher. d. Hefe an — *R. Albert* 2 2372.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY 17918

UNIVERSITÉ DE PARIS XI
BIBLIOTHÈQUE
ORSAY

Formelregister.

Erläuterung der Anordnung der Formeln
(Näheres s. diese Berichte 32, 3381).

I. »Chemisches Alphabet. Die mit dem C verbundenen, anderen, häufiger vorkommenden Elemente werden in der Bruttoformel nach der Reihenfolge:

H, O, N; Cl, Br, J, Fl; S, P,

aufgeführt; sämmtliche übrigen Elemente reihen sich daran in der alphabetischen Folge ihrer Symbole:

Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Er, Fe, Ga, Ge, He, Hg, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Rh, Rh, Ru, Sa, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.

II. Die Registeranordnung der Formeln richtet sich

a) in erster Linie nach der Zahl der Kohlenstoffatome;

b) in zweiter Linie nach der Anzahl der neben C im Molekül vorkommenden anderen Elemente;

c) in dritter Linie nach der Art der neben C im Molekül vorhandenen Elemente im Sinne des sub I gegebenen chemischen Alphabets;

d) in vierter Linie nach der Anzahl von Atomen jedes einzelnen Elementes, das in der Verbindung ausser C vorkommt.

Bei der Einreihung der einzelnen Verbindungen in das Formelregister wurde nach folgenden Grundsätzen verfahren (vgl. B. 32, 3384—3387):

1. Methyl-, Aethyl-Ester, Chloride, Bromide, Amide, Anilide von Carbonsäuren, Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen, Oxime, Phenylhydrazone und Semicarbazone von Aldehyden und Ketonen sind unter den Formeln der zugehörigen Stammsubstanzen aufgeführt;
2. Salze von primären, secundären und tertiären Basen sind bei der betreffenden Base, bezw. der organischen Säure aufgeführt: ebenso sind die Metallsalze der organischen Säuren bei der zugehörigen Säure registrirt.
3. Die Salze quaternärer Ammoniumbasen sind unter der Formel des entsprechenden Hydroxyds registrirt, z. B. Phenylphenazoniumchlorid, $C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$ unter Phenylphenazoniumhydroxyd, H_5C_6 Cl

$C_{13}H_{11}ON_2$. Ebenso sind die Diazoniumsalze unter der empirischen Formel der Diazoniumhydroxyde und Salze metallorganischer Radicale unter den entsprechenden Hydroxyden (z. B. $C_6H_5.Hg.NO_3$ unter C_6H_6OHg) zu suchen.

☞ Verzeichniss der Abkürzungen s. S. 3794.

C_1-Gruppe.

CH_4 Methan, Darst., Verhalt. beim Verflüssig. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 49; Erhöh. d. Reactionsfähigk. d. H-Atome d. — dch. d. Eintritt negat. Gruppen *F. Henrich* **1** 671; Sdp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **2** 1821.

CO_2 Kohlendioxyd s. im Sachregister unter Kohlensäure.

CCl_4 Tetrachlorkohlenstoff, Einw. auf Benzol in Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meissel* **2** 2422.

CS_2 Schwefelkohlenstoff, Einw. auf aromat. Amine, Darst. von Thioharnstoffen mittels — in Ggw. von Schwefel *A. Hugershoff* **2** 2245; Verh. tautom. Substanzen in — *J. W. Brühl* **2** 2327.

$1H$

CHN Blausäure, Darst. von Aldehyden aus Phenolen mittels — *L. Gattermann, M. Köbner* **1** 278; Verb. von KCN mit Chromtetroxyd *O. F. Wiede* **1** 378; Ueberf. in Cyanurchlorid *O. Diels* **1** 693; mol. Leitfähigk. von $Hg(CN)_2$ *H. Ley, H. Kissel* **2** 1358; Addit. an Thioformamid *G. Hellsing* **2** 1497; Affinitätsconstante d. NH_4-Salzes *A. Hantzsch* **3** 3079; Herstell. von Alkalicyaniden mit Hülfe d. Stickstoffs d. Luft bei Ggw. von Eisen *E. Täuber* **3** 3152.

$CHCl_3$ Chloroform, Verh. tautom. Verbb. in — *J. W. Brühl* **2** 2327; Einw. auf Benzol in Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meissel* **2** 2422; Einw. von — u. Alkali auf *as.-o*-Xylenol *K. Auwers* **3** 3598.

CHJ_3 Jodoform, Löslichk. in flüssig. SO_2 *P. Walden* **3** 2864.

CH_2O Formaldehyd, Anlager. an Pinen, Dipenten u. *d*-Limonen *O. Krieuitz* **1** 57; Condensat.-Prodd. mit Chinaldin *W. Königs* **1** 223; Einw. auf *o*-Diamine *O. Fischer* **1** 245; Oxydat. von Anilin in Ggw. von — *E. Bamberger, F. Tschirner* **1** 342; Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* **2** 1380; Darst. rauch. Salpetersäure mittels — *L. Vanino* **1** 1392; Nachweis u. Abscheid. dch. *p*-Nitrophenylhydrazin *E. Bamberger* **2** 1807; Einw. auf Dimethylanilinoxyd, Bild. bei d. Einw. von Jodmethyl auf Dimethylanilinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* **2** 1887, 1901; Bild. bei d. Diazotir. von *o*-Amino-dimethylanilin, Anal. d. *p*-Nitrophenylhydrazons *dies.* **2** 1904; Nachweis u. quantitat. Bestimm. mittels *p*-Dihydrazinodiphenyl *C. Neuberg* **2** 1961; Condensat. mit Naphtoresorcin

R. Meyer, A. Consolti 2 2107; quantitat. Bestimm. d. — dch. alkal. H_2O_2-Lsg. *O. Blank, H. Finkenbeiner* 2 2141; Einw. auf *symm.* Dialphyltrimethylendiamine *M. Scholtz* 2 2253; Einw. auf versch. Zucker, Darst. von Methylenglucose *B. Tollens* 3 2585; quantitat. Bestimm. von — in freiem u. gebund. Zustand (mittels Phlorogluoin) *C. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2841; Verwend. zur Spalt. von Hydrazonen; *a*-Phenyl-benzyl-hydrazon d. — *O. Ruff, G. Ollendorff* 3 3236; Einw. auf Benzyl-Lepidin u. -Chinaldin, *ms*-Methyl- u. *ms*-Aethyl-Acridin, Desoxyconchinin, Desoxychinchonin u. Papaverin *W. Königs* 3 3605; quantitat. Trenn. von Cl u. J mittels — *L. Vanino, O. Hauser* 3 3615. — Oxim (Formoxim), Einw. von N_2O_4, Eig., Anal. d. Nitrats *E. Bamberger, J. Müller* 3 3553.

CH_2O_2 Ameisensäure, Bildungsgeschw. von Azofarbstoffen in Ggw. von — *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 358; Bild. aus *i*-Nitromethan *A. Hantzsch, A. Veit* 1 613; Verwend. zur Umlager. von Carvon in Carvacrol, von Dihydrocarvon in Carvenon *A. Klages* 2 1516; Mol.-Gew. d. K-Salzes in — sd. Alkohol *F. Krafft* 2 1594; Bild. aus Iminodihydroxamsäure *E. Bamberger, J. Müller* 3 3552. — Amid (Formamid), Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864. — Anilid (Formanilid); Ueberf. d. Ag-Salzes in *N*-Aethyl-formanilid *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 40; Bromir. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3579. — Methylester, Sdp. Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821.

CH_2O_3 Kohlensäure s. Sachregister.

CH_2N_2 Cyanamid, Additionsprodd. d. Carbodiimide mit — *W. Traube, A. Eyme* 3 3176; Ueberf. d. Ornithins in Arginin dch. — *E. Schulze, E. Winterstein* 3 3192.

Diazomethan, Addit. an Chinone *H. v. Pechmann, E. Seel* 2 2292.

CH_3Cl Chlormethyl, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821.

CH_4O Methylalkohol, Verkett. d. Na-Salzes mit *a*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1748; Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Vol. von Gemischen mit *a*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1959; Verh. tautom. Verbb. in — *J. W. Brühl* 2 2327; *W. Wislicenus* 3 2839; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

CH_5N Methylamin, Einw.: auf Chloracetal *L. Knorr* 1 729; auf Glycid *L.* u. *Ed. Knorr* 1 754. — Chlorhydrat, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Verh. gg. Goldchlorid *G. Fenner, J. Tafel* 3 3227.

CH_5N_3 Guanidin, Bild. aus Purinderivaten *E. Fischer* 1 493; Einw. auf Mesityloxyd, Phoron u. Zimtsäureester *W. Traube, R. Schwarz* 3 3163; Harnstoff- u. —-Derivate d. Diacetonamins *W. Traube, M. Schall* 3 3174.

$COCl_2$ Phosgen, Einw.: auf stereoisomere Thiosemicarbazide *W. Marckwald* 1 1081; auf anthranils. Na *E. Erdmann* 2 2164.

CO_6N_4 Tetranitromethan, Ueberf. in Nitroform *A. Hantzsch, A. Rinckenberger* 1 631.

CNBr Bromcyan, Darst. von Dialkylcyanamiden aus — u. sec. Aminen *O. Wallach* 2 1873.

1 III

CHON Knallsäure, Mol. Leitfähigk. d. Hg-Salzes, Constitut. *H. Ley, H. Kissel* 2 1364; synthet. Verwend. d. Hg-Salzes z. directen Aldoximir. d. Benzols u. Darst. von Nitrilen; Geschichtl.; Constitut. *R. Scholl* 3 3492.

CHO_2Cl Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure), Einw. d. *i*-Amylesters d. — auf Phenol in Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meisset* 2 2423. — Aethylester, Einw. auf Acetylphenylhydrazin, Phenylsemicarbazid, Phenylhydrazinoameisensäureester *H. Rupe, H. Labhardt* 1 10; Einw. auf *o*-Amino-azotoluol u. α-Benzol-azo-β-naphtylamin *M. Busch, L. Hartmann* 3 2970.

CHO_6N_3 Trinitro-methan (Nitroform), Constitut. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch* 1 581; Darst. aus Tetranitromethan, Anal.: elektr. Leitfähigk. von Salzen; Eig., Ueberf. in *i*-Nitroform, α-Trinitro-äthan u. Trinitroacetonitril *A. Hantzsch, A. Rinckenberger* 1 628; mol. Leitfähigk. d. Hg-Salzes, Constitut., Mol.-Gew. *H. Ley, H. Kissel* 2 1365.

i-Trinitromethan (*i*-Nitroform), Bild., Eig., Leitfähigk., Salze u. Anal. ders., Ueberf. in α-Trinitro-äthan *A. Hantzsch, A. Rinckenberger* 1 634.

CH_2OS Thioameisensäure. — Amid, Addit. von HCN *G. Hellsing* 2 1497.

CH_2OS_2 Dithiokohlensäure, Bild. von Phenylhydrazonen d. — Ester aus Dithiocarbazinsäureestern *M. Busch, E. Lingenbrink* 3 2620.

$CH_2O_3N_2$ Nitroso-carbaminsäure, Auffass. d. K-Salzes als diazokohlens. Kalium *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1709.

$CH_2O_4N_2$ Dinitro-methan, Constitut. u. Eig. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch, A. Veit* 1 610, 624.

i-Dinitro-methan, Bild., Eig. von Salzen d. —, elektr. Leitfähigk. ders. *A. Hantzsch, A. Veit* 1 624.

CH_3ON Formamid s. CH_2O_2, Ameisensäure, Amid d. —.

Formoxim s. CH_2O, Formaldehyd, Oxim d. —.

CH_3O_2N Nitromethan, Constitut. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch* 1 576; Umwandl. in *i*-Nitromethansalze u. Rückbild. aus letzt. *A. Hantzsch, A. Veit* 1 614, 618; Condensat.: mit aromat. Aldehyden *J. Thiele* 1 1293; mit Dinitro-*tert.*-butylxylylaldehyd *A. Baur-Thurgau* 3 3648.

i-Nitromethan, Bild. von —-Salzen, Eig., Constitut., elektr. Leitfähigk., Isomerisat. zu Nitromethan *A. Hantzsch, A. Veit* 1 614, 618.

CH_3NS_2 Dithiocarbaminsäure, Umwandl. von Estern d. — in Iminodithiokohlensäureester *E. Fromm, M. Bloch* 2 2212.

Imino-dithiokohlensäure, Bild. von Estern d. — aus Dithiocarbaminsäureestern *E. Fromm, M. Bloch* **2** 2212.

CH_4ON_2 Harnstoff, Bild. aus Purinderivaten *E. Fischer* **1** 493.

CH_4ON_4 Nitroso-guanidin, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* **2** 1709.

$CH_4O_2N_2$ Methylnitramin, Mol. Leitfähigk. d. Hg-Salzes, Constitut. *H. Ley, H. Kissel* **2** 1364; Affinitätsconstante *A. Hantzsch* **3** 3073.

$CH_4N_2S_2$ Dithiocarbazinsäure, Bild. von Dithiokohlensäureesterhydrazonen aus Alkyldithiocarbazinsäureestern *M. Busch, E. Lingenbrink* **3** 2620.

CH_5ON_3 Semicarbazid, Einw. auf Mesityloxyd *C. Harries, F. Kaiser* **1** 1338.

1 IV

CHO_3NBr_2 Nitro-dibrom-methan, Eig., Ueberf. in *i*-Nitro-dibrom-methansalze *A. Hantzsch, A. Veit* **1** 617.

CHO_4N_2Br Dinitro-brom-methan, Verh. in wss. Lsg. *A. Hantzsch, A. Veit* **1** 626.

i-Dinitro-brom-methan, Bild., Eig., Leitfähigk. d. K-Salzes *A. Hantzsch, A. Veit* **1** 626.

CH_2ONCl Harnstoffchlorid, Darst., Verwend. zur Synthese aromat. Carbonsäuren *L. Gattermann*, **1** 1117; *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* **1** 1123.

CH_2O_2NBr Nitro-brom-methan, Eig., Ueberf. in *i*-Nitro-brom-methan-Salze *A. Hantzsch, A. Veit* **1** 616.

i-Nitro-brom-methan, Bild., Eig. *A. Hantzsch, A. Veit* **1** 617.

C_2-Gruppe.

C_2H_2 Acetylen, Bild. aus d. Methylhydroxyd d. Dimethyläthanolaminvinyläthers. Eig., Anal. d. Tetrabromids u. Ag-Salzes *L. Knorr, H. Matthes* **1** 741; Einw. von $HgCl_2$ *K. A. Hofmann* **1** 874; Sdp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **2** 1821; Bedeut. d. Chloralkalien für d. Abscheid. d. Phosphorwasserstoffs aus Roh- — *Chr. Göttig* **2** 1879; Einw. auf Kupfer *H. Alexander* **2** 2381; Bereit. ammoniakal. Cuprolsg. mit Hydroxylamin z. Nachweis d. — *L. Hosvay v. Nagy Hosva* **3** 2697.

C_2H_4 Aethylen, Spec. Gew. d. flüss. — *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 49, **2** 1417; Einw. auf Benzol, Toluol, *m*-Xylol in Ggw. von $AlCl_3$ *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* **1** 1122; Sdp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **2** 1821; Bild. aus Trimethylen *S. Tanatar* **2** 1966 Anm.; Bild. bei der Einw. von Zinkäthyl auf *Chlorcyclo*hexan *N. Kursanoff* **3** 2974.

C_2H_6 Aethan, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **2** 1821.

2 II

$C_2H_2O_4$ Oxalsäure, Bild. aus Camphersäure, Trenn. von d. Säure $C_8H_{12}O_5$, Anal. d. Ca-Salzes *L. Balbiano* **1** 1018; elek-

trolyt. Fäll. d. Fe aus oxals. Lsg.; Rhodanrk. d. Fe in Ggw. von —; elektrolyt. Reduct. zu Glykolsäure *S. Avery, B. Dales* 2 2233; —-Amid (Oxaminsäure), Bild., Eig., Anal. d. *m*-Oxyphenylderivats *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2117. — -Diamid (Oxamid), Bild., Eig., Anal. d. *m*-Oxyphenyl- u. Di-*m*-oxyphenyl-Oxamids *dies.* 2 2118. — -Dianilid (Oxanilid), Bild., Eig., Anal. d. *m*-Dioxyderivats *dies.* 2 2118. — Diäthylester, Condensat. mit Estern d. Glutarsäurereihe *W. Dieckmann* 2 1930; vgl. *G. Komppa* 2 1424; Einw. auf *m*-Aminophenol *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2116.

C_2H_4O Acetaldehyd, Bild. aus Acetylen bei Ggw. von Hg-Salzen *K. A. Hofmann* 1 874; Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1382; *p*-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* 2 1813; Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Farbreact. mit Nitroprussidnatrium u. Piperidin od. Dimethylamin *L. Lewin* 3 3389.

Aethylenoxyd, Anlager. an Malonester *W. Traube, E. Lehmann* 1 720; Einfl. d. Wassers auf d. Addit. d. — an NH_3 und Amine *L. Knorr* 1 729.

$C_2H_4O_2$ Essigsäure, Hydrazinderivate *R. Stollé* 1 798; Einw. von HgO u. HgJ_2 *K. A. Hofmann* 1 875; Nachweis im Majoran-Oel *W. Biltz* 1 999; mol. Leitfähigk. d. — u. ihres Hg-Salzes *H. Ley, H. Kissel* 2 1361; Mol.-Gew. d. K-Salzes in sd. Alkohol *F. Krafft* 2 1594; Oxydat. zu Bernsteinsäure dch. K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2533. — Aethylester (Essigester), Bild. bei d. Einw. von Na auf Malonester *R. Willstätter* 1 1276, 1281; Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Condensat. mit Anthranilsäuremethylester *H. Erdmann* 3 3570. — Amid (Acetamid), Mol. Leitfähigk. d. Hg-Salzes u. Constitut. dess. *H. Ley, H. Kissel* 2 1358; Einw. von Dinitro-2,4-chlorbenzol *O. Kym* 3 3539. — Chlorid (Acetylchlorid), Verwend. z. Nachweis von OH-Gruppen *A. Hantzsch* 1 586. — Methylester, Verseifungsgeschw. d. —: dch. NaOH u. Na-Salze schwacher Säuren *A. Hantzsch* 3 3081; dch. *p*-Oxyazobenzolnatrium *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3094; dch. *i*-Nitrosoacetonnatrium *dies.* 3 3104.

$C_2H_4O_3$ Glykolsäure, Einw. von Hg-Salzen, Bild. aus d. Chlormercurichloressigsäure *K. A. Hofmann* 1 880; mol. Leitfähigk. d. — u. ihres Hg-Salzes *H. Ley, H. Kissel* 2 1361; Bild. bei d. elektrolyt. Reduct. d. Oxalsäure; Anal. d. Ca-Salzes *S. Avery, B. Dales* 2 2236.

$C_2H_4Br_2$ Aethylenbromid, Einw. auf Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1389.

$C_2H_4J_2$ Aethylenjodid, Einw. auf Pyridin *A. Ladenburg* 1 42.

C_2H_5N Dimethylenimin, Auffass. d. Vinylamins als —; Verh.

gg. Benzol- u. *p*-Toluol-Sulfosäurechlorid *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2036.

Vinylamin, Auffass. d. — als Dimethylenimin *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2036.

C_2H_5Br Bromäthyl, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821.

C_2H_6O Aethylalkohol, Einw. auf Benzyl-nitroso-acetamid *C. Paal, H. Apitzsch* 1 79; Einw. von $HgCl_2$ *K. A. Hofmann* 1 870; Vork. von — in äther. Oelen *E.* u. *H. Erdmann* 1 1218 Anm.; Brechungsindex d. ca. 60-procent. — *J. W. Brühl* 1 1225; Einw. von Schwefelsäure auf ein Gemisch von — u. Amylalkohol *A. H. Peter* 2 1419; Verkett. d. Na-Salzes mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1755; Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Vol. von Gemischen mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1959; Verh. tautom. Verbb. in — *J. W. Brühl* 2 2327; *W. Wislicenus* 3 2839; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_2H_6O_2$ Glykol, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821.

C_2H_6S Aethylmercaptan, Condensat. mit Acetonylphtalimid, *i*-Nitrosoaceton u. dessen Aethern, Nitrosoacetessigester, Diphtaliminoaceton *Th. Posner* 1 1243; Einw.: auf Methyl-α-Chloräthyl-Keton, α-Chlordiäthylketon *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2754; auf Brenztraubensäureester, Acetessigester, α-Methyl- u. α-Aethyl-Acetessigester, Lävulinsäure u. Acetondicarbonsäure, sowie deren Ester *Th. Posner* 3 2804.

$C_2H_6S_2$ Aethylenmercaptan, Darst., Ueberf. in Diäthylendisulfid *D. Stroemholm* 3 2897.

C_2H_6Hg Quecksilbermethyl, Einw. von N_2O_4 u. N_2O_3 *E. Bamberger, J. Müller* 3 3546.

C_2H_6Zn Zinkmethyl, Einw.: auf *m*- u. *o*-Toluylsäurechlorid *A. Klages, G. Lickroth* 2 1560; auf Chlor-*cyclo*-hexan *N. Kursanoff* 3 2972.

C_2H_7N Aethylamin, Ueberf. in *p* Toluolsulfosäure-äthylamid *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 1 561; Einw.: auf Glycid *L.* u. *Ed. Knorr* 1 757; auf Brom-α-naphtochinonmalonester *C. Liebermann* 1 919; Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Ueberf. in Aethyldichloramin *H. Paloman* 3 3343; vgl. auch *J. Tscherniac* 3 3582.

Dimethylamin, Einw.: auf Glycid *L.* u. *Ed. Knorr* 1 756; auf Salze des Acetamino-9-phenyl-*i*-naphtophenazoniums *F. Kehrmann, W. Aebi* 1 936; auf Bromcyan *O. Wallach* 2 1873; Farbreact. d. Aldehyde mit Nitroprussidnatrium u. Piperidin od. — *L. Lewin* 3 3388; —-Chlorhydrat, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_2H_8N_2$ Aethylendiamin, Einw. von Trimethylenbromid, Benzolsulfochlorid, Benzylchlorid *L. Bleier* 2 1825.

$C_2O_6N_4$ Trinitro-acetonitril, Bild. aus Nitroform *A. Hantzsch, A. Rinckenberger* 1 641.

$C_2Cl_4Hg_3$ Verb. $C_2Cl_4Hg_3$, Bild. aus Acetylen u. $HgCl_2$, Eig., Anal., Constitut., *K. A. Hofmann* 1 874.

$C_2Cl_4Hg_4$ Verb. $C_2Cl_4Hg_4$, Bild. aus Alkohol u. $HgCl_2$, Eig., Anal., Constitut., Verb. gg. NH_3, KCN, Alkalien, Hydrazin *K. A. Hofmann* 1 870.

2 III

C_2HOCl_3 Chloral, Einw. auf Benzylchinaldin *W. Königs* 3 3607.

$C_2HO_2Cl_3$ Trichloressigsäure, Einw. auf Pinen *G. Wagner, W. Brickner* 2 2306 Anm.

$C_2H_2O_2N_2$ Diazoessigsäure. — Aethylester, Einw. auf Toluol, Benzoësäureester u. Naphtalin *E. Buchner* 1 707.

$C_2H_3O_2Cl_3$ Dichloressigsäure, Einw. auf Phenylcarbylamin u. Phenylsenföl *Br. Pawlewski* 2 1426. — Anilid (Dichloracetanilid), Bild. aus Phenylcarbylamin u. Phenylsenföl mittels Dichloressigsäure, Eig., Anal., Löslichk. in Wasser *ders.* 2 1426.

$C_2H_2O_2Hg_2$ Dimercuriessigsäure, Bild. aus d. Verb. $C_2Cl_4Hg_4$ (aus Alkohol u. $HgCl_2$) *K. A. Hofmann* 1 872.

$C_2H_2O_3Hg_2$ Oxydimercuriessigsäure, Bildd., Eig., Anal. d. prim. K-Salzes, Chlorid, Nitrat *K. A. Hofmann* 1 875.

Oxydimercuriessigsäure, Polymere, Bild., Eig., Anal., Nitrat *K. A. Hofmann* 1 875.

$C_2H_2O_4Hg_3$ Trimercuriessigsäure, Bild. aus d. Verb. $C_2Cl_4Hg_4$ (aus Alkohol u. $HgCl_2$), Eig., Anal. d. Trichlorids, vgl. auch u. $C_2H_4O_5Hg_3$ *K. A. Hofmann* 1 872.

$C_2H_2O_4Hg_6$ Verb. $C_2H_2O_4Hg_6$ Bild. aus d. Verb. $C_2Cl_4Hg_4$ (aus Alkohol u. $HgCl_2$) *K. A. Hofmann* 1 873.

$C_2H_3O_2Cl$ Chloressigsäure, Bildungsgeschw. von Azofarbstoffen in Ggw. von — *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 376; Einw. von Hg-Salzen *K. A. Hofmann* 1 880; mol. Leitfähigk. d. — u. ihres Hg-Salzes *H. Ley, H. Kissel* 2 1361. — Methylester, Einw. auf *i*-Butylbenzylamin *E. Wedekind* 1 528.

$C_2H_3O_2Br$ Bromessigsäure, Anlager. an Diäthylendisulfid *D. Strömholm* 3 2900. — Aethylester, Verkett. mit: Na-Methylat *C. A. Bischoff* 2 1753; Na-Aethylat *ders.* 2 1755; Einw. auf *o*-Amino-acetophenon *R. Camps* 3 3234.

$C_2H_3O_2J$ Jodessigsäure. — Aethylester, Addit. an *N*-Benzylpiperidin u. *N*-Methyl-tetrahydrochinolin *E. Wedekind* 1 515, 526.

$C_2H_3O_3N$ Oxaminsäure, s. $C_2H_2O_4$, Oxalsäure, Amid d. —.

$C_2H_3O_4N$ Iminodicarbonsäure, Bild., Anal. u. Verh. d. Dioxims d. — *E. Bamberger, J. Müller* 3 3547.

$C_2H_3O_6N_3$ α-Trinitro-äthan (Methyl-nitroform), Bild. aus Nitroform, Eig., Anal., Einw. von KOH u. K-Aethylat *A. Hantzsch, A. Rinckenberger* 1 636.

C_2H_3NS Methylsenföl, Einw.: auf Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 955;

auf Hydrazine u. α-Benzylhydroxylamin *W. Marckwald* 1 1084, 1087.

C_2H_4OS Thioessigsäure, Einw. auf Phenylcarbylamin u. Phenylsenföl *Br. Pawlewski* 2 1425.

$C_2H_4O_4N_2$ α-Dinitro-äthan, Constitut. d. —, seiner Salze u. d. Alkoholats *A. Hantzsch* 1 578, 591; *A. Hantzsch, A. Veit* 1 610; Bild. aus α-Trinitro-äthan *A. Hantzsch, A. Rinckenberger* 1 637.

α-*i*-Dinitro-äthan, Bild., Eig., elektr. Leitfähigk. d. K-Salzes *A. Hantzsch, A. Veit* 1 626.

$C_2H_4O_5Hg_3$ Trihydroxymercuriessigsäure, Bild., Eig., Anal. d. Trichlorids u. d. prim. Nitrats *K. A. Hofmann* 1 872, 879.

C_2H_5ON Acetamid s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Amid d. —.

$C_2H_5O_2N$ Aminoessigsäure (Glycin, Glykocoll), Bild. aus Purinderivaten *E. Fischer* 1 493; Einw. auf Propiophenon-*o*-carbonsäure u. Methyl-benzyl-keton-*o*-carbonsäure *J. Gottlieb* 1 959, 966; mol. Leitfähigk. u. Constitut. d. Hg- — *H. Ley, H. Kissel* 2 1360. — Benzoylverb. (Hippursäure), Salze mit Alkaloiden, Versuche zur Spalt. in opt.-act. Verbb. *E. Fischer* 2 2470.

Nitro-äthan, Einw. von Zinkäthyl, Ueberf. in Triäthylaminoxyd *A. Lachman* 1 27; Constitut. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch* 1 576; *A. Hantzsch, A. Veit* 1 617.

i-Nitro-äthan, Bild., Eig. von —-Salzen, Verh. gg. Säuren *A. Hantzsch, A. Veit* 1 617; Verb. gg. Brom, Jod, N_2O_3, Diazoniumhydrate u. Aldehyde *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3146.

$C_2H_5O_4N_3$ Iminodihydroxamsäure (Dioxim d. Iminodicarbonsäure), Bild., Eig., Anal., Spalt. *E. Bamberger, J. Müller* 3 3549.

$C_2H_5NCl_2$ Aethyl-dichloramin, Darst., Eig., *H. Palomaa* 3 3343; vgl. auch *J. Tscherniac* 3 3582.

$C_2H_5Cl_2P$ Aethyl-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1574.

$C_2H_6O_3S$ Aethansulfosäure, Bild. aus Aethyldisulfid, Anal. d. Ba-Salzes *H. Klinger* 2 2195.

C_2H_7ON α-Amino-äthylalkohol (Acetaldehyd-ammoniak), Einw. auf Nitroso-alphylhydrazine *H. Voswinckel* 2 2481.

β-Amino-äthylalkohol (Aethanolamin), Theorie d. Bild. aus Aethylenoxyd u. NH_3 *L. Knorr* 1 731; Anlager. an Tetrahydronaphtylenoxyd *ders.* 1 743.

$C_2H_7O_2P$ Aethylphosphinige Säure, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1575.

$C_2H_7O_3P$ Aethylphosphinsäure, Bildd., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1579.

2 IV

$C_2HO_2Cl_3Hg_3$ Trichlormercuriessigsäure, Bild. aus d. Verb. $C_2Cl_4Hg_4$ (aus Alkohol und $HgCl_2$), Eig., Anal. *K. A. Hofmann* 1 872.

$C_2HO_3JHg_3$ Verb. $C_2HO_3JHg_3$, Bild. aus essigs. Na u. HgJ_2, Eig., Anal., Constitut., Na-Salz, Nitrat *K. A. Hofmann* 1 878.

$C_2HO_5NHg_2$ Verb. $C_2HO_5NHg_2$ (Nitrat d. Oxydimercuriessigsäure), Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann* 1 877.

$C_2H_2O_2Cl_2Hg$ Chlormercuri-chlor-essigsäure, Bild., Eig., Anal. d. Salzes $C_2HO_2Cl_2HgK + KCl$ *K. A. Hofmann* 1 880.

$C_2H_2O_2Cl_2Hg_2$ Dichlormercuri-essigsäure, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann* 1 877.

$C_2H_3O_7NHg_3$ Verb. $C_2H_3O_7NHg_3$ (Prim. Nitrat d. Trihydroxymercuriessigsäure), Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann* 1 879.

$C_2H_4O_2NBr$ α-Nitro-α-brom-äthan, Bild. aus *i*-Nitroäthan *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3146.

$C_2H_5OCl_2P$ Aethyl-oxy-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1577.

$C_2H_5Cl_2SP$ Aethyl-sulfo-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1578.

C_3-Gruppe.

C_3H_6 Propylen, Bild.: aus Trimethylen *S. Tanatar* 1 702; aus Na-*i*-Propylat. *C. A. Bischoff* 2 1763; Sdp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Bild. aus Trimethylen, Absorpt. von Bromwasser *S. Tanatar* 2 1965; Bild. aus N-Propylpiperidin-oxyd, Anal. d. Dibromids *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2514.

Trimethylen, Umwandl. in Propan *S. Tanatar* 1 702; Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Ueberf. in Propylen, Bild. von Aethylen aus — *S. Tanatar* 2 1965.

C_3H_8 Propan, Verh. gg. Brom *S. Tanatar* 1 702.

3 II

$C_3H_2N_2$ Methylencyanid (Malonitril), Einw. auf α,β-Dibromindon *C. Liebermann* 1 261; Ueberf. in Cyanoform *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 643.

$C_3H_3N_3$ Cyanurwasserstoff, Chlor- u. Amino-Derivate d. — *O. Diels* 1 694.

C_3H_4O Acrolein, Darst. mittels Borsäure *A. Wohl, C. Neuberg* 1 1352; Farbenreact. mit Nitroprussidnatrium u. Piperidin od. Dimethylamin *L. Lewin* 3 3388.

$C_3H_4O_2$ Brenztraubenaldehyd, Bild. d. Phenylhydrazons aus Acetessigsäure u. Benzoldiazoniumchlorid *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 2883.

$C_3H_4O_3$ Brenztraubensäure, Condensat. mit Benzaldehyd *E. Erlenmeyer jun.*, 2 1450; *p*-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* 2 1815; Condensat. mit Benzylidenanilin, bezw. Anilin + Benzaldehyd *K. Garsarolli-Thurnlackh* 2 2274. — Aethylester, Einw. von Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2804.

$C_3H_4O_4$ Malonsäure, Bild. aus Acetontricarbonester *R. Willstätter* 1 1274, 1284. — Diäthylester (Malonester), Einw.

d. Na-Salzes auf Mesityloxyd *D. Vorländer* 1 245; Einw. auf halogenirte Indone u. Chinone *C. Liebermann* 1 260; Anlager. von Aethylenoxyd u. Epichlorhydrin *W. Traube, E. Lehmann* 1 720; Farbreact. mit Dibromindon *C. Liebermann* 1 925; Einw. von Na, Bild. von Acetontricarbonester *R. Willstätter* 1 1272; Mol.-Gew. d. Mononatrium- u. Dinatrium-Salzes *D. Vorländer, R. v. Schilling* 2 1876; Anlager. an Diphenyl- u. Di-*p*-tolyl-Carbodiimid *W. Traube, A. Eyme* 3 3177.

$C_3H_4N_2$ Pyrazol, Bild. aus Pyrazol-dicarbonsäure-4.5, Eig., *H. v. Pechmann, E. Seel* 2 2300.

$C_3H_4N_4$ Amino-cyanurwasserstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Diels* 1 696.

$C_3H_5N_5$ Diamino-cyanurwasserstoff, Bild., Eig., Anal., Salze, *symm.* Diacetylverb. *O. Diels* 1 694; Ident. d. Formoguanamins mit — *ders.* 1 1219.

Formoguanamin, Eig., Ident. mit Diamino-cyanurwasserstoff *O. Diels* 1 1219.

C_3H_5Br Allylbromid, Einw.: auf Benzylanilin u. Methylanilin *E. Wedekind* 1 521; auf Methyl-benzyl-anilin *ders.* 3 3561.

C_3H_5J Allyljodid, Einw. auf Methyl-benzyl-anilin, Anilin u. *N*-Methyltetrahydrochinolin *E. Wedekind* 1 519, 528.

C_3H_6O Aceton, Quantitat. Bestimm. mittels Quecksilberoxydsulfat *C. Oppenheimer* 1 986; Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1385; Verh. d. *p*-Nitrophenylhydrazons gg. $ZnCl_2$ *E. Hyde* 2 1816; Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Condensat.: mit *α*-Methylzimmtaldehyd *M. Scholtz* 2 1937; mit *p*-Toluylaldehyd u. *m*-Nitro-*p*-toluylaldehyd *V. Hanzlik, A. Blanchi* 2 2282; Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3626, 3632. — Oxim (Acetoxim) Einw. von Diazoverbb. *E. Bamberger* 2 1547.

Allyl-alkohol, Ueberf. in *β*-Bromhydrin u. Aethyl-allyläther *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3490.

Propionaldehyd, Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1383; Farbreact. mit Nitroprussidnatrium u. Piperidin od. Dimethylamin *L. Lewin* 3 3389.

$C_3H_6O_2$ Acetonsuperoxyd, Bild. eines polym. — aus Aceton dch. d. Caro'sche Reagens, Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3626, 3632.

Glycid, Einw. von NH_3 u. Aminen *L.* u. *Ed. Knorr* 1 750.

Propionsäure, Bildungsgeschw. von Azofarbstoffen in Ggw. von — *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 360; mol. Leitfähigk. d. — u. ihres Hg-Salzes *H. Ley, H. Kissel* 2 1361.

$C_3H_6O_3$ Dioxy-aceton, Verh. gg. Hefe *O. Emmerling* 1 542.

Fleischmilchsäure, Bezeichn. als *l*-Milchsäure *P. Walden* 3 2861.

Glycerinaldehyd, Verh. gg. Hefe *O. Emmerling* 1 542.
Glycerose, Darst., Verh. gg. Hefe *O. Emmerling* 1 543.
Milchsäure, Affinitätsconstante, Bildungsgeschw. von Azofarbstoffen in Ggw. von — *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 363; opt. Vorzeichen d. act. — *P. Walden* 3 2861.

$C_3H_6O_4$ Glycerinsäure, Opt. Vorzeichen d. act. — *P. Walden* 3 2861.

$C_3H_6N_2$ Cyan-dimethylamin, Bild., Eig., Ueberf. in asymm. Dimethylthioharnstoff *O. Wallach* 2 1873.

$C_3H_6Br_2$ Propylenbromid, Bild. aus Propylen u. Propan *S. Tanatar* 1 702.
Trimethylenbromid, Einw.: auf Methylacetessigester *A. Sachs* 1 61; auf prim. aromat. Basen *M. Scholtz* 2 2251; Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1390; Einw.: auf Aethylendiamin *L. Bleier* 2 1825; auf *symm.* Di-*p*-toluolsulfo-Trimethylendiamin u. -Aethylendiamin *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2039; *dies, W. Esch* 2 2041.

$C_3H_6S_2$ Trimethylendisulfid, Bild., Eig., Anal., Constitut., Mol.-Gew. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1370.

C_3H_7N Allylamin, Einw. auf Benzyl-nitroso-acetamid *C. Paal, H. Apitsch* 1 80.
Trimethylenimin, Darst., Eig., Titrat., Salze, Verh. gg. Säuren, Einw. von Cyansäure, CS_2, Phenylsenföl, Benzolsulfochlorid; Nitrosoprod. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2032.

C_3H_8O *i*-Propylalkohol, Bild., Eig. d. Na-Salzes, Bild. von Propylen aus —, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1763; Vol. von Gemischen mit α-Bromfettsäureestern *ders.* 2 1959; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.
n-Propylalkohol, Einw. auf Benzyl-nitroso-acetamid *C. Paal, H. Apitsch* 1 80; Verkett. d. Na-Salzes mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1761; Vol. von Gemischen mit α-Bromfettsäureestern *ders.* 2 1959; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_3H_8O_3$ Glycerin, Oxydat. zu Glycerose dch. Platinschwarz *O. Emmerling* 1 543; Ueberf. in Acrolein mittels Borsäure *A. Wohl, C. Neuberg* 1 1352; Einw. von Borsäure u. deren Anhydrid *dies.* 3 3488.

C_3H_8S Methyl-äthyl-sulfid, Addit. von Alkylenhalogeniden *O. Aschan* 1 994.

$C_3H_8S_2$ Trimethylenmercaptan, Darst., Eig., Anal. d. Pb-Salzes, Oxydat. zum Disulfid, Ester, Aether *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1368; Condensat. mit Aldehyden u. Ketonen, Einw. von Methylenjodid, Aethylenbromid u. Trimethylenbromid *dies.* 2 1380, 1389.

C_3H_9N *i*-Propylamin. — Au-Salze, Bild., Eig., Anal. *G. Fenner, J. Tafel* 3 3225.

Trimethylamin, Abspalt. aus Thebain-Derivaten *M. Freund, C. Holthof* 1 169, 182, 185, 187, 196; Bild. aus d. Methylhydroxyd d. Dimethyläthanolaminvinyläthers, Eig., Anal. d. Au-Salzes u. Pikrolonats *L. Knorr, H. Matthes* 1 737, 740. — Chlorhydrat, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_3H_{10}N_2$ Trimethylendiamin, Einw. von *p*-Toluolsulfochlorid *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2038.

$C_3N_3Cl_3$ Cyanurchlorid, Darst., Eig., Einw. von Ammoniak u. Aminen *O. Diels* 1 692.

3 III

$C_3H_2N_4Cl_2$ Cyanur-amino-dichlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Melanurensäure, Dithiomelanurensäure, Aminocyanurwasserstoff, Cyanur-amino-methylamino-chlorid *O. Diels* 1 695.

$C_3H_3O_2N$ Cyan-essigsäure, Condensat. mit Citronellal *F. Tiemann* 1 824. — Aethylester, Einw. auf Dichlor- u. Dibrom-Indon, Dichlor-2,3-*a*-naphtochinon *C. Liebermann* 1 916; Condensat. mit *γ*-Brom-*i*-capronsäureäthylester *W. A. Noyes* 2 2289.

$C_3H_3O_4Br$ Brom-malonsäure. — Diäthylester, Ueberf. in Dicarbintetracarbonsäureester *R. Blank, E. Samson* 1 860.

$C_3H_4OCl_2$ *ps*-Dichloraceton, Bild., Eig., Constitut., Einw. von Phtalimidkalium *Th. Posner* 1 1242, 1250.

$C_3H_4O_2N_4$ Melanurensäure, Bild. aus Cyanur-aminodichlorid *O. Diels* 1 696.

$C_3H_4N_4S_2$ Dithiomelanurensäure, Bild. aus Cyanur-aminodichlorid *O. Diels* 1 696.

$C_3H_4N_5Cl$ Diaminocyanurchlorid, Reduct. zu Diamino-cyanurwasserstoff *O. Diels* 1 694.

$C_3H_5ON_5$ Ammelin, Bild. aus Diaminocyanurchlorid *O. Diels* 1 694.

C_3H_5OCl Epichlorhydrin, Anlager. von Malonester *W. Traube, E. Lehmann* 1 722.

Chloraceton, Einw.: auf Phenyl- u. Methyl-phenyl-Dithiobiuret *E. Fromm, E. Philippe* 1 840, 846; auf Triphenylphosphin *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1568; Condensat. mit Acetondicarbonsäureester mittels NH_3 *F. Feist, W. Molz* 2 1766.

$C_3H_5O_2N$ *i*-Nitroso-aceton, Constitut. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch* 1 593; Constitut., Condensat. d. — u. seiner Aether mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 1 1240, 1246; Auffass. als Pseudosäure, elektr. Leitfähigk. — Na-Salz, Leitfähigk., Verseifungsgeschw. d. Methylacetats dch. —, Hydrolyse *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3101.

$C_3H_5O_2Br$ *a*-Brompropionsäure, Darst. d. *l*-Amylesters *P. Walden* 3 2704. — Aethylester, Verkett. mit: Na-Methylat *C. A. Bischoff* 2 1750; Na-Aethylat *ders.* 2 1755; Na-Propylat u. *i*-Propylat *ders.* 2 1761. — Einw. auf d.

Na-Verbb.: d. isom. Butylalkohole *ders.* 2 1940; d. *i*-Amyl-, Octyl- u. *i*-Capryl-Alkohols *ders.* 2 1948; Vol. d. Gemische mit Alkoholen u. Alkylmalonestern *ders.* 2 1958. — Bromid, Verh. in *l*-Amylalkohol *P. Walden* 3 2704.

$C_3H_5O_3N$ Nitro-aceton, Darst., Eig., Ueberf. in d. NH_4-Salz d. *i*-Nitro-acetons *A. Lucas* 1 604; Bild., Eig., Anal., Dampfdichte, Mol.-Gew., Verh. gg. Na-Aethylat, Acetylchlorid, Piperidino-methylalkohol u. Phenylhydrazin *L. Henry* 1 866; Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., elektr. Leitfähigk., Constitut., NH_4-Salz, Phenylhydrazon, Reduct. zu Aminoaceton *A. Lucas* 3 3179.

i-Nitro-aceton, Bild., Eig., Anal. d. NH_4-Salzes *A. Lucas* 1 604; elektr. Leitfähigk. dess. *A. Hantzsch, A. Veit* 1 624.

C_3H_5NS Aethylsenföl, Einw.: auf Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 955; auf Hydrazine u. α-Benzylhydroxylamin *W. Marckwald* 1 1084, 1087.

$C_3H_6ON_2$ Nitroso-trimethylenimin, Bild., Eig., Anal. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2035.

$C_3H_6OCl_2$ *symm.*-Dichlorhydrin, Oxydat. zum *ps*-Dichloraceton *Th.* Dichloraceton *Th. Posner* 1 1242, 1250.

$C_3H_6O_3N_2$ Diazourethan, Auffass. d. Nitrosourethans als —, Constitut. d. Aether *J. W. Brühl* 2 2177; vgl. *A. Hantzsch* 1 592; *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1706.

Nitrosourethan, Constitut. *A. Hantzsch* 1 592; Auffass. als *anti*-Diazourethan (Carboxäthyldiazohydrat), Constitut. d. Salze, Verh. gg. PCl_5, Acetylchlorid, NH_3, elektr. Leitfähigkeit d. — u. d. K-Salzes, Alkylir. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1706; vgl. *J. W. Brühl* 2 2177.

C_3H_6ClBr Trimethylenchlorobromid, Verwend. zu Pyrrolidin-Synthesen *J. Schlinck* 1 947.

C_3H_7ON Acetoxim s. C_3H_6O, Aceton, Oxim d. —.

Amino-aceton, Bild. aus Nitroaceton *A. Lucas* 3 3181.

$C_3H_7O_2N$ *d*-α-Amino-propionsäure (*d*-Alanin), Bild., Eig. *E. Fischer* 2 2459. — Benzoylverb., Bild., Eig., Strychninsalz, Spalt. *ders.* 2 2458.

l-α-Amino-propionsäure (*l*-Alanin), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *E. Fischer* 2 2456. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Verseif., Brucinsalz *ders.* 2 2455.

racem.-α-Amino-propionsäure (Alanin), Spalt. in d. opt.-act. Componenten, Einw. von Schimmelpilzen auf d. wss. Lsg. — Benzoylverb., Darst., Eig., Spalt. *E. Fischer* 2 2454.

Methylamino-essigsäure (Sarcosin), Bild. aus Purinderivaten *E. Fischer* 1 493.

$C_3H_7O_2Br$ β-Bromhydrin, Darst., Eig., Anal., Einw. von Borsäure *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3490.

$C_3H_7O_3N$ Nitro-*i*-propylalkohol, Verh. gg. NH_3 u. $FeCl_3$, Oxydat. zu Nitroaceton *A. Lucas* 1 606; Oxydat. zu Nitro-aceton.

Eig., Anal., Dampfdichte, Mol.-Gew., Verh. gg. Acetylchlorid *L. Henry* **1** 865.

$C_3H_7Cl_2P$ *i*-Propyl-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1574.

n-Propyl-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1574.

C_3H_8NCl γ-Chlorpropyl-amin, Bild. aus *p*-Toluolsulfo-trimethylenimin u. Trimethylenimin, Anal. d. Pt-Salzes *C. C. Howard, W. Marckwald* **2** 2031.

C_3H_8NBr β-Brom-propylamin, Darst. aus Allylsenföl, Benzoylverb. u. Ueberf. ders. in β-Methyl-μ-phenyl-oxazolin *A. Uedinck* **1** 967.

$C_3H_8N_2S$ *asymm.* Dimethyl-thioharnstoff, Darst. aus Cyan-dimethylamin, Eig. *O. Wallach* **2** 1874.

C_3H_9ON β-Oxy-propylamin (Amino-*i*-propylalkohol). — O-Acetylverb., Bild., Eig., Anal. — *o*- u. *p*-Nitrobenzoat, Bild., Eig., Anal. *A. Uedinck* **1** 976, 978, 979.

γ-Oxypropylamin, Bild. aus *p*-Toluolsulfotrimethylenimid, Anal. von Salzen *C. C. Howard, W. Marckwald* **2** 2031.

$C_3H_9O_2N$ Amino-1-propandiol-2,3, Bild. aus Glycid u. NH_3, Eig., Anal., Salze *L.* u. *Ed. Knorr* **1** 751.

$C_3H_9O_2P$ *i*-Propylphosphinige Säure, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1575.

n-Propylphosphinige Säure, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1575.

$C_3H_9O_3P$ *i*-Propylphosphinsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1579.

$C_3H_{10}OS$ Trimethylsulfinhydroxyd. — Jodid, Löslichk., elektr. Leitfähigk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2, Leitfähigk. in Wasser bei 0° *P. Walden* **3** 2864.

IV 3

$C_3H_3ON_3S$ Diazothiazolhydrat, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* **2** 1710.

$C_3H_7OCl_2P$ *i*-Propyl-oxy-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1577.

n-Propyl-oxy-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1577.

$C_3H_7Cl_2SP$ *n*-Propyl-sulfo-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1578.

$C_3H_8OCl_2S$ Dimethyl-dichlormethyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* **3** 2911.

$C_3H_8OBr_2S$ Dimethyl-dibrommethyl-sulfiniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. — Chlorid, Bild, Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* **3** 2910.

$C_3H_9O_3NS$ β-Methyl-taurin, Bild. aus d. Verb. $C_{11}H_{13}O_2N_2ClS$ (aus Propylen-*v*-benzyl-ψ-thioharnstoff) *A. Uedinck* **1** 975.

C_4-Gruppe.

C_4HN_3 Tricyanmethan (Cyanoform), Darst., Eig., Verb. mit Aether u. Wasser, Ueberf. in *i*-Cyanoform, Anlager. von Alkohol, Einw. von Alkylhaloïden auf d. Ag-Salz *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 641.

i-Tricyanmethan (*i*-Cyanoform), Bild., Eig., Constitut., elektr. Leitfähigk., Salze *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 642, 645.

$C_4H_2O_3$ Maleïnsäureanhydrid, Ueberf. in Benzoylacrylsäure *S. Gabriel, J. Colman* 1 398.

$C_4H_4O_3$ Bernsteinsäure-anhydrid, Ueberf. in β-Benzoyl- u. β-*p*-Aethoxybenzoyl-Propionsäure *S. Gabriel, J. Colman* 1 398, 404.

$C_4H_4O_4$ Fumarsäure. — Diäthylester, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_4H_4O_5$ Formyl-(Oxymethylen-)malonsäure. — Diäthylester, Einfl. d. Lösungsmittels auf d. Constitut. d. — *W. Wislicenus* 3 2839.

$C_4H_4N_2$ α-Dicyan-äthan, Bild. aus Methyl-cyanoform *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 642.

Pyridazin, Bild. aus Pyridazin-carbonsäure-3, Eig., Anal. d. Au-Salzes u. Pikrats *S. Gabriel, J. Colman* 1 408.

Pyrimidin, Bild. aus Pyrimidin-carbonsäure-4, Eig., Anal, Salze *S. Gabriel, J. Colman* 2 1537.

C_4H_4S Thiophen, Abscheid. aus d. Handelsbenzol dch. Hg-Acetat *O. Dimroth* 1 759.

C_4H_5N Pyrrol, Versuche z. Ueberf. in Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 952.

C_4H_6O Divinyläther, Bild. von Polymerisationsprodd. d. — *L. Knorr, H. Matthes* 1 737, 740.

$C_4H_6O_2$ Methacrylsäure. — Aethylester, Bild. von polym. — bei d. Einw. von Na-Alkoholaten auf α-Brom-*i*-buttersäureester *C. A. Bischoff* 2 1759, 1765.

Trimethylencarbonsäure, Physikal. Eigg. *J. W. Brühl* 1 1225.

Vinylessigsäure, Bild. aus β-Bromglutarsäure, Eig., Anal. d. Ca-Salzes *J. Wislicenus* 2 2043; Bild. aus β-Oxyglutarsäure, Eig., Anal., Salze, Bezieh. z. *i*-Crotonsäure *F. Fichter, A. Krafft* 3 2799.

$C_4H_6O_3$ Acetessigsäure. — Aethylester, Enol- u. Keto-Formen d. — *P. Rabe* 1 85; Ueberf. in Benzolazoacetessigester dch. *i*-Diazobenzolnatrium *C. Bülow* 1 198; Einw. auf halogenirte Indone u. Chinone *C. Liebermann* 1 260; Ueberf. in 2 isom. β-Aminocrotonsäureester *R. Behrend* 1 544; Einw. auf Phenyldithiobiuret *E. Fromm, E. Philippe* 1 837, 844; Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1387; Einw. auf Benzophenonchlorid *A. Klages, E. Fanto* 2 1433; Condensat. mit Anisamidin *S. Gabriel, J. Colman* 2 1527; Mol.-Gew. d. Mononatrium- u. Dinatrium-Salzes *D. Vorländer, R. v. Schilling* 2 1876; Condensat.

mit γ-Brom-*i*-capronsäureester *W. A. Noyes* 2 2290; Einw. von Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2805; Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Constitut. d. — u. ähnl. Verbb. *W. Wislicenus* 3 2837; Anlager. an Diphenyl u. Di-*p*-tolyl-Carbodiimid *W. Traube, A. Eyme* 3 3177; Condensat. mit *o*-Aminoacetophenon *R. Camps* 3 3233; Verseifungsgeschw. dch. NaOH, Säurenatur d. —, Leitfähigk., hydrolyt. Constante d. Na-Salzes, Constitut. *H. Goldschmidt, L. Oslan* 3 3390; Verh. d. Aminophenole, alkylirt. Aminophenole, Nitrophenole u. Oxybenzoësäuren gg. — *H. v. Pechmann* 3 3681; Condensat.: mit *m*-Dimethyl- u. *m*-Diäthyl-Aminophenol *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3690; mit *m*-Amino- u. *m*-Methylamino-Phenol *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3696, 3699.

Essigsäureanhydrid, Einw.: auf Hydrazin *R. Stollé* 1 796; auf Phenylthiobiuret *E. Fromm, E. Philippe* 1 844, 847; auf aromat. Thioharnstoffe *A. Hugershoff* 3 3649.

$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure, Bild.: bei d. Oxydat. von Paraffinen *W. Markownikoff* 2 1443 Anm.; aus Aepfelsäure unt. Einw. d. Bac. lact. aërogenes *O. Emmerling* 2 1916; bei d. Oxydat. von Essigsäure mit K-Persulfat, Eig., Anal. *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2533. — Diäthylester, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Condensat. mit cyclischen Ketonen (*cyclo*-Pentanon) *H. Stobbe* 3 3353. — Imid s. $C_4H_5O_2N$, Succinimid.

d-Erythronsäure-lacton, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *O. Ruff* 3 3679.

Methyl-malonsäure. — Diäthylester, Condensat. mit γ-Brom-*i*-capronsäureester *W. A. Noyes* 2 2290.

$C_4H_6O_5$ *d*-Aepfelsäure, Bild. aus *d*- u. *l*-Halogenbernsteinsäuren *P. Walden* 2 1833, 1841.

inact. Aepfelsäure, Bild. bei Einw. von Metallhydroxyden auf opt.-act. Halogenbernsteinsäuren *P. Walden* 2 1838, 1842.

l-Aepfelsäure, Bild. aus *d*- u. *l*-Halogenbernsteinsäuren *P. Walden* 2 1833, 1841; Verh. gg. Spaltpilze, Ueberf. in Bernsteinsäure dch. d. Bac. lact. aërogenes *O. Emmerling* 2 1916; Verh. beim Erhitzen, Bild. aus d. Anhydrid *P. Walden* 3 2705; opt. Drehung d. — in freiem u. gel. Zustande *ders.* 3 2849; Darst. aus d. Beeren von Hippophaë rhamnoides (Sanddorn), Eig., Anal. d. Ca-Salzes *H. Erdmann* 3 3351; Darst., Eig., Anal., Constitut. u. opt. Verh. von Beryllium-Doppelsalzen d. —; Einfluss von Be-Salzen auf d. Drehungsvermögen d. — *A. Rosenheim, H. Itzig* 3 3432. — Dimethylester, Bild. aus d. Anhydroäpfelsäure, Eig., Anal. d. Acetylverb. *P. Walden* 3 2708, 2712; Löslichk. in flüss. SO_2 *ders.* 3 2864.

Crassulaceen-Aepfelsäure, Vergl. mit Vogelbeeren-Aepfelsäure *P. Walden* 3 2720.

$C_4H_6O_6$ Säure $C_4H_6O_6$, Bild. bei d. Oxydat. von Cellulose, Eig. von Salzen *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2595.

Traubensäure, Umwandlungstemp. d. neutralen traubens. Strychnins *A. Ladenburg, G. Doctor* 1 50; racem. Umwandl. d. Kalium-Racemats *J. H. van't Hoff, W. Müller* 1 857; Verh. d. — u. ihres Na-NH_4-Salzes in wss. Lsg. bei Ggw. von *d*-Weinsäure u. *d*-weins. Na-NH_4-Salz *A. Ladenburg* 2 1823; Bild., Eig., Anal. d. Ammonium-Monoberyllium- u. -Diberyllium-Racemats *A. Rosenheim, H. Itzig* 3 3431.

d-Weinsäure, Linksdreh. d. — in conc. wss. Lsg. *N. Lepeschkin* 1 1180; Verh. gg. Spaltpilze *O. Emmerling* 2 1918; Darst., Eig., Anal. von Kupfer-Alkalitartraten, Bestandthh. d. Fehling'schen Lsg. *F. Bullnheimer, E. Seitz* 2 2347; complexe Salze d. — u. Aepfelsäure, Bild., Eig., Anal., Constitut. u. opt. Verh. von Diberyllium- u. Monoberyllium-Tartraten, weinsaures Be, Einfluss von Be-Salzen auf d. Drehungsvermögen d. — u. ihres Monomethylesters *A. Rosenheim, H. Itzig* 3 3424. — Antimonyl-Kalium-Salz (Brechweinstein), Einw. von Tannin *F. Krafft* 2 1619. — Strychninsalz, Spec. Gew., Löslichk., opt. Verh. *A. Ladenburg, G. Doctor* 1 50.

l-Weinsäure. — Strychninsalz, Spec. Gew., Löslichk., opt. Verh. *A. Ladenburg, G. Doctor* 1 50.

$C_4H_7N_3$ α,α'-Dimethyl-pyrrodiazol (Dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4), Bild., Eig., Anal. *R. Stollé* 1 797.

$C_4H_8O_2$ *i*-Buttersäure, Bild. aus Di-*i*-butyl *W. Markownikoff* 2 1443.

$C_4H_8O_3$ β-Oxy-buttersäure, Verh. beim Erhitzen *F. Fichter, A. Krafft* 3 2799.

$C_4H_8O_4$ α,β(?)-Dioxy-buttersäure, Bild. bei d. Oxydat. von Cellulose, bezw. von Oxycellulosen, Eig., Anal. von Salzen, Constitut., Bild. von Jodoform aus — *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2598.

d-Erythrose, Bild. aus *d*-Arabonsäure, Eig., Anal. d. Phenyl-benzyl-hydrazons u. Osazons, Ueberf. in *inact.* Erythrit u. *d*-Erythronsäure *O. Ruff* 3 3670.

l-Erythrose, Abbau d. *l*-Arabinose zu —, Eig., Anal. d. Triacetyl- u. Diacetamid-Verb., Osazon *A. Wohl* 3 3666.

$C_4H_8O_5$ *d*-Erythronsäure, Bild. aus *d*-Erythrose u. Fructose, Eig., opt. Verh., Anal. von Salzen, Lacton, Phenylhydrazid *O. Ruff* 3 3678.

$C_4H_8S_2$ Diäthylendisulfid, Darst., Ueberf. in Diäthylendisulfidthetin *D. Strömholm* 3 2897.

Tetramethylen-1, 3-disulfid, Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1380.

C_4H_9N Pyrrolidin, Darst. aus δ-Phenoxy-, δ-Methoxy- u. δ-*p*-Krosoxy-Butylamin, Succinimid, Pyrrolidon u. Pyrrol; Benzyl-, *p*- u. *o*-Nitrobenzyl-Pyrrolidin, substituirte Pyrrolidin-Thioharnstoffe, Einw. von γ-Chlorpropyl-phenoläther *J. Schlinck* 1 947.

C_4H_9Cl *tert.* Butylchlorid, Einw. in Ggw. von $FeCl_3$ auf: aromat. Kohlenwasserstoffe *N. Meissel* 2 2421; zweiatomig. Phenole u. Phenol *A. Gurewitsch* 2 2424; Pyrogallol *L. Rótycki* 2 2428.

$C_4H_{10}O$ Aethyläther, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Einw. von — u. $AlCl_3$ auf aromat. Verbb. *P. Jannasch, A. Rathjen* 2 2391; Verh. tautom. Verbb. in — *W. Wislicenus* 3 2839.

i-Butylalkohol, Vol. von Gemischen mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1959. — Na-Verb., Bild., Eig., Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *ders.* 2 1943.

n-prim.-Butylalkohol, Vol. d. Gemische von — mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1958; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864. — Na-Verb., Bild., Eig., Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1940.

n-sec.-Butylalkohol (α-Methyl-propylalkohol). — Na-Verb., Bild., Eig., Einw. von α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1942.

tert. Butylalkohol, Vol. von Gemischen mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1959. — Na-Verb., Bild., Eig., Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *ders.* 2 1945.

$C_4H_{10}O_4$ *inact.* Erythrit, Bild. aus *d*-Erythrose, Eig., Anal., Mol.-Gew. *O. Ruff* 3 3677.

$C_4H_{10}S_2$ Aethyldisulfid, Bild. bei d. Destillat. von flüss. Thioacetaldehyd, Eig., Anal., Oxydat. *H. Klinger* 2 2195.

$C_4H_{10}Zn$ Zinkäthyl, Einw.: auf Nitramine u. *i*-Nitramine *A. Hantzsch* 2 1722; auf Chlor-*cyclo*-hexan *N. Kursanoff* 3 2972.

$C_4H_{11}N$ Diäthylamin, Einw.: auf Glycid *L.* u. *Ed. Knorr* 1 757; auf Bromcyan *O. Wallach* 2 1873; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

4 III

$C_4H_2O_3Cl_2$ Mucochlorsäure, Darst. aus Furfurol, Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. *H. Simonis* 2 2085.

$C_4H_2O_3Br_2$ Mucobromsäure, Einw. von Phenylhydrazin, Hydrazin u. Hydroxylamin *A. Bistrzycki, H. Simonis* 1 534; Darst. aus Furfurol, Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. *H. Simonis* 2 2085.

$C_4H_2O_4N_2$ Alloxan, Bild. aus Purinderivaten *E. Fischer* 1 493.

$C_4H_3O_3N_3$ Diazouracil, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1710.

$C_4H_3O_4N_3$ Violursäure, Constitut. d. — u. ihrer Salze *A. Hantzsch* 1 593.

(*ps*-)Violursäure, Farbige Salze aus — u. and. ring-

förmig. Oximinoketonen, elektr. Leitfähigk. u. Temperaturcoëff. ders., Darst., Constitut., Methyläther *J. Guinchard* 2 1723, 1739.

$C_4H_4O_3N_2$ Methyl-oximino-oxazolon, Bild., Eig., Anal., Constitut. von Salzen, Methylester, elektr. Leitfähigk. u. Temperaturcoëff. ders., Uebergang in Methylglyoximcarbonsäure *J. Guinchard* 2 1732.

$C_4H_4O_5N_2$ Alloxan, s. $C_4H_2O_4N_2$.

$C_4H_4N_4Cl_2$ Cyanur-methylamino-dichlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Cyanur-methylamino-äthylamino-chlorid *O. Diels* 1 700.

$C_4H_5O_2N$ Succinimid, Reduct. zu Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 951; mol. Leitfähigk. d. Hg-Salzes *H. Ley, H. Kissel* 2 1360.

$C_4H_5O_4Cl$ *d*-Chlor-bernsteinsäure, Einw. von Metallhydroxyden u. Wasser *P. Walden* 2 1833; Einfl. von Beryllium-Salzen auf d. Drehungsvermögen d. — *A. Rosenheim, H. Itzig* 3 3439.

l-Chlor-bernsteinsäure, Verh. gg. Metallhydroxyde u. Wasser *P. Walden* 2 1833.

$C_4H_5O_4Br$ *d*-Brom-bernsteinsäure, Einw. von Metallhydroxyden *P. Walden* 2 1834.

l-Brom-bernsteinsäure, Verh. gg. Metallhydroxyde *P. Walden* 2 1834.

C_4H_5NS Allylsenföl, Einw. auf Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 956; Ueberf. in β-Brompropylamin *A. Uedinck* 1 967; Einw. auf Diacetonamin *W. Traube, H. Lorenz* 3 3159.

$C_4H_5N_3S_2$ Chrysean, Bild. aus Thioformamid u. HCN, Eig., Anal., Constitut. *G. Hellsing* 2 1497.

$C_4H_6ON_2$ α,α'-Dimethyl-furodiazol, Bild., Eig., Anal. *R. Stollé* 1 797.

$C_4H_6O_2N_2$ Methyl-hydantoïn, Bild. aus α-Methyl-allantoïn, Eig. *E. Fischer, F. Ach* 3 2748.

α-Methyl-hydantoïn, Bild. aus β-Methyl-allantoïn, Eig. *E. Fischer, F. Ach* 3 2746.

$C_4H_6O_3N_4$ Allantoïn, Geschichtl. üb. d. — *E. Fischer* 1 438; Bild. aus Harnsäure *E. Fischer, F. Ach* 3 2724.

$C_4H_6O_4N_2$ Methyl-glyoxim-carbonsäure, Bild. aus Methyl-oximino-oxazolon *J. Guinchard* 2 1734.

C_4H_6NCl γ-Chlor-butyronitril, Einw. von *p*-Kresolnatrium *J. Schlinck* 1 949.

$C_4H_6N_2S$ α,α'-Dimethyl-thiodiazol, Bild., Eig., Anal. *R. Stollé* 1 798.

$C_4H_6N_5Cl$ Cyanur-amino-methylamino-chlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methylammelin u. Methyl-äthylmelamin *O. Diels* 1 697.

C_4H_7ON Pyrrolidon, Reduct. zu Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 952; Bild., Eig., Anal. d. Au-Salzes *S. Gabriel, Th. A. Maass* 1 1271.

$C_4H_7ON_5$ Methyl-ammelin, Bild., Eig., Pt-Salz *O. Diels* 1 697.

C_4H_7OCl Methyl-α-Chloräthyl-Keton, Verh. gg. Phtalimidkalium, Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2754.

$C_4H_7O_2N$ β-Amino-crotonsäure. — Aethylester, Bild., Eig. zweier isom. Formen d. — *R. Behrend* 1 544; *E. Knoevenagel* 1 853.

Methyl-*i*-nitrosoaceton, Eig., Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 1 1241, 1247.

$C_4H_7O_2Br$ α-Brom-buttersäure. — Aethylester, Verkett. mit: Na-Methylat *C. A. Bischoff* 2 1752; Na-Aethylat *ders.* 2 1755; Na-Propylat u. -*i*-Propylat *ders.* 2 1761; Einw. auf d. Na-Verbb.: d. isom. Butylalkohole *ders.* 2 1941; d. *i*-Amyl-, Octyl- u. *i*-Capryl-Alkohols *ders.* 2 1948; Vol. d. Gemische mit Alkoholen *ders.* 2 1958.

α-Brom-*i*-buttersäure. — Aethylester, Verkett. mit: Na-Methylat *C. A. Bischoff* 2 1752; Na-Aethylat *ders.* 2 1755; Na-Propylat u. -*i*-Propylat *ders.* 2 1761; Einw. auf d. Na-Verbb.: d. isom. Butylalkohole *ders.* 2 1941; d. *i*-Amyl-, Octyl- u. *i*-Capryl-Alkohols *ders.* 2 1948; Vol. d. Gemische mit Alkoholen *ders.* 2 1958.

$C_4H_7O_4N$ *d*-Amino-bernsteinsäure (*d*-Asparaginsäure), Bild. aus d. Benzoylverb., Eig. *E. Fischer* 2 2463. — Benzoylverb., Bild., Eig., Verseif. *ders.* 2 2463.

l-Amino-bernsteinsäure (*l*-Asparaginsäure), Benzoylir., Bild. aus d. Benzoylverb., Eig. *E. Fischer* 2 2459. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Brucinsalz, Verseif. *ders.* 2 2459.

racem. Amino-bernsteinsäure (*racem.* Asparaginsäure), Benzoylir. *E. Fischer* 2 2460 — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Zerleg. mittels Brucin *ders.* 2 2460.

$C_4H_7NS_2$ Trimethylen-dithiocarbaminsäure. — Trimethylen-iminsalz, Bild., Eig., Anal. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2034.

$C_4H_8ON_2$ Trimethylenharnstoff, Bild., Eig., Anal. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2034.

$C_4H_8O_2N_2$ Diacetylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *R. Stollé* 1 796; Ueberf. in α,α'-Dimethyl-Furodiazol, -Pyrrodiazol u. -Thiodiazol *ders.* 1 797.

$C_4H_8O_3N_2$ Diazourethan-methyläther, Bild., Eig., Anal., Constitut., Reduct. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1708.

$C_4H_8O_4S_2$ Tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal., Einw. von Brom *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1381.

C_4H_9ON Morpholin, Aufspalt. dch. erschöpf. Methylir. *L. Knorr, H. Matthes* 1 736.

C_4H_9OCl α-Chlor-γ-methoxy-propan, Bild., Eig., Ueberf. in γ-Methoxy-butyronitril *J. Schlinck* 1 948.

$C_4H_9O_2N$ Methyl-urethan, Constitut. d. Einw.-Prod. von N_2O_3 *J. W. Brühl* 2 2177.

$C_4H_9Cl_2P$ *i*-Butyl-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1574.

$C_4H_{10}O_3S$ Dimethylthetinhydroxyd. — Bromid, Einw. von Brom. — Chlorid, Einw. von Chlor *D. Strömholm* 3 2910.

$C_4H_{10}O_5N_2$ α-Dinitroäthanestersäure (α-Dinitroäthan-alkoholat), Constitut. *A. Hantzsch* 1 591; Bild, Eig., elektr. Leitfähigk., Anal. d. K- u. Ag-Salzes *A. Hantzsch, A. Rinckenberger* 1 637.

$C_4H_{10}NCl$ δ-Chlor-butylamin, Bild. aus δ-*p*-Kresoxy-butylamin, Ueberf. in Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 951.

$C_4H_{11}ON$ N-Dimethyläthanolamin, Bild. aus d. Dihydro-β-naphtoläther, Anal. d. Au-Salzes *L. Knorr*, 1 744, 749.

$C_4H_{11}O_2N$ Methylamino-1-propandiol-2,3, Bild. aus Glycid u. Methylamin, Eig., Anal. Salze *L.* u. *Ed. Knorr* 1 754.

Methylamino-2-propandiol-1,3, Bild. bei d. Einw. von Methylamin auf Glycid, Anal. d. Pikrolonats *L.* u. *Ed. Knorr* 1 755.

$C_4H_{11}O_2P$ *i*-Butylphosphinige Säure; Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1576.

$C_4H_{11}O_3P$ *i*-Butyl-phosphinsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1579.

$C_4H_{12}O_3N_2$ *l*-Erythrose-diamid. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal., opt. Verh., Ueberf. in *l*-Erythrose u. *l*-Dierythroseimid *A. Wohl* 3 3669.

$C_4H_{13}ON$ Tetramethylammoniumhydroxyd. — Bromid, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864. — Chlorid, Löslichk. in flüss. SO_2 *ders.* 3 2864. — Jodid, Löslichk., elektr. Leitfähigk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2, Leitfähigk. in Wasser bei 0° *ders.* 3 2864.

4 IV

$C_4HO_2NBr_2$ Mucobrom-oximsäureanhydrid, Bild., Eig. *A. Bistrzycki, H. Simonis* 1 536.

$C_4H_2ON_2Br_2$ Dibrom-4,5-pyridazon-6, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Baryt *A. Bistrzycki, H. Simonis* 1 535.

$C_4H_4O_2SHg_2$ Thiophendiquecksilberhydroxyd. — Monoacetylverb., Bild., Eig., Anal., Spalt. *O. Dimroth* 1 759.

$C_4H_6O_2N_2S$ Thiouramil, Bild. aus Harnsäure, Ueberf. in β-Thio-*ps*-harnsäure *E. Fischer* 1 495.

$C_4H_6O_4Br_2S_2$ Dibrom-2,2-Tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1381.

$C_4H_9OCl_2P$ *i*-Butyl-oxy-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1577.

$C_4H_9O_3N_4P$ Hydurinphosphorsäure, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 497.

$C_4H_9Cl_2SP$ *i*-Butyl-sulfo-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1578.

$C_4H_{11}O_2SP$ *i*-Butylsulfophosphinsäure, Bild., Phenylhydrazid *F. Guichard* 2 1581.

C_5-Gruppe.

C_5H_8 *cyclo*-Penten, Bild., Eig., Addit. von Brom, Anlager. von HClO *W. Meiser* 2 2050.

C_5H_{10} *cyclo*-Pentan (Pentamethylen), Verh. gg. Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* 2 1444; Derivate d. — u. Dipentamethenyls *W. Meiser* 2 2049.

C_5H_{12} Tetramethylmethan, Vork., Eig., Verh. gg. Salpetersäure, *W. Markownikoff* 2 1449.

5 II

$C_5H_3N_3$ α-Trieyan-äthan (Methyl-cyanoform), Bild., Eig., Anal., Spalt. in α-Dicyanäthan u. Cyansäure *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 647.

$C_5H_4O_2$ Furfurol, Condensat. mit Aceto-2-naphtol-1 *D. Alperin, St. v. Kostanecki* 1 1039; Farbreact. mit Methylheptenon *E. u. H. Erdmann* 1 1218 Anm.; Darst. von Mucochlor- u. Mucobrom-Säure aus — *H. Simonis* 2 2084; Bild. aus Oxycellulosen *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2591.

$C_5H_4N_4$ Purin, Geschichte d. —, Structur d. Purinkörper, Bild. u. Eig. d. — u. seiner Alkylderivate *E. Fischer* 1 445, 493.

C_5H_5N Pyridin, Einw. von Aethylenjodid *A. Ladenburg* 1 42; Nachweis mittels Dinitro-2.4-chlorbenzol *E. Vorgerichten* 3 2571; Einw. von Dinitro-2,4-chlorbenzol *L. Spiegel* 3 2834; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Verwend. als Lösungsmittel für Osazone *C. Neuberg* 3 3384. — Au-Salz, Bild., Eig., Anal. *G. Fenner, J. Tafel* 3 3227.

$C_5H_5N_5$ Amino-6-purin (Adenin), Geschichte d. —, Bildd., Constitut., Derivate *E. Fischer* 1 445, 477.

$C_5H_6O_4$ Glutaconsäure, Bild. aus β-Oxy-glutarsäure, Verh. beim Destill. *F. Fichter, A. Krafft* 3 2799. — Diäthylester, Aethylir., Verh. gg. N_2O_3 u. Diazoniumsalze *F. Henrich* 1 670; Einw. auf halogenirte Chinone u. Indone *C. Liebermann* 1 925; Ueberf. in dimol. —— *H. v. Pechmann* 2 2301.

Mesaconsäure, Bild. aus α-Methyl-γ-dibromacetessigester *M. Conrad* 1 1005.

$C_5H_6O_5$ Acetondicarbonsäure, Condensat. mit Methyl- u. Aethyl-Salicylaldehyd *P. Petrenko-Kritschenko* 1 810; Einw. von Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2811. — Diäthylester, Bild. aus Acetontricarbonsäureester; Eig., Anal. d. Cu-Salzes *R. Willstätter* 1 1274, 1283; Condensat. mit Chloraceton mittels NH_3 *F. Feist, W. Mola* 2 1766; Einw.: auf Aethoxymethylen-acetessigester *G. Errera* 3 2776; auf Aethoxymethylen-malonester *ders.* 3 2792; Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2811.

Formyl-bernsteinsäure. — Diäthylester. Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Constitut. d. — *W. Wislicenus* 3 2839.

$C_5H_8O_5$ Methylen-weinsäure, Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2847.

$C_5H_6N_2$ α-Amino-pyridin, Darst. aus α-Chlorpyridin, Eig., Anal. Einw. von K-Cyanat, CS_2, Aldehyden *O. Fischer* 1 1301.
Methyl-4-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. *S. Gabriel, J. Colman* 2 1534; Derivate d. —, Einw. von Salpetersäure *dies.* 3 2921, 2934.

$C_5H_7N_3$ Methyl-4-amino-2-pyrimidin, Bild., Eig. Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 3 2925.
Methyl-4-amino-6-pyrimidin, Bild. aus Methyl-4-amino-6-chlor-2- u. Methyl-4-chlor-6-Pyrimidin, Eig., Anal., Salze *S. Gabriel, J. Colman* 3 2928, 2932.

C_5H_8O *cyclo*-Pentanon (Ketopenten), Reduct. zum *cyclo*-Pentanol u. Ketopentenpinakon *W. Meiser* 2 2049, 2053; Condensat. mit Bernsteinsäureester *H. Stobbe* 3 3355.
cyclo-Pentenoxyd-1.2, Bild., Eig., Anal., Einw. von Salzsäure *W. Meiser* 2 2052.

$C_5H_8O_2$ Acetylaceton, Ueberf. in d. Dioxim u. Reduct. dess. zu 2 stereoisom. Diamino-2.4-pentanen *C. Harries, T. Haga* 1 1192; Condensat. mit Anisamidin *S. Gabriel, J. Colman* 2 1529; Anlager. an Diphenyl- u. Di-*p*-tolyl-Carbodiimid *W. Traube, A. Eyme* 3 3177.
Allylessigsäure, Anlager. von Brom *O. Emmerling* 3 2682.
Angelicasäure, Abspalt. aus Cevadin *M. Freund, H. P. Schwarz* 1 801, 805.
Methyl-äthyl-glyoxal, Reduct. d. Dioxims *E. Jänecke* 1 1099.
Dimethylacrylsäure. — Aethylester, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 2 1759.
Tetramethylencarbonsäure, Physikal. Eigg. *J. W. Brühl* 1 1225.
Tiglinsäure, Abspalt. aus Cevadin *M. Freund, H. P. Schwarz* 1 801, 805.

$C_5H_8O_3$ Acetessigsäure-methylester s. $C_4H_6O_3$, Acetessigsäure, Methylester d. —.
Lävulinsäure, Affinitätsconstante, Bildungsgeschw. von Azofarbstoffen in Ggw. von — *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 361; elektr. Leitfähigk. u. Temperaturcoëff. *J. Guinchard* 2 1728, 1736; Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2809.
α-Methyl-acetessigsäure. — Aethylester, Darst., Einw. von Trimethylenbromid *A. Sachs* 1 61; Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2807.

$C_5H_8O_4$ Aethylmalonsäure. — Diäthylester, Einw. auf Dibrom-2.3-naphtochinon-1.4 *C. Liebermann* 1 263.
Dimethyl-malonsäure, Bild. aus α,α-Dimethyl-glutaconsäure, Eig., Anal. *F. Henrich* 1 670.
Glutarsäure, Bild. aus Hydroresorcin, Eig., Anal. d. Zn-Salzes *D. Vorländer, M. Kohlmann* 2 1878; Condensat. von β-alphylirt. — mit Oxalester *W. Dieckmann* 3 1930. —

Diäthylester, Condensat. mit Phtalsäurediäthylester *W. Dieckmann* 2 2228.

Methylbernsteinsäure, Darst. d. *l*-Amylesters *P. Walden* 3 2704.

$C_5H_8O_5$ *d*-Arabonsäurelacton, Bild., Eig. *O. Ruff* 1 558.

d-α-Methyl-äpfelsäure (*d*-Citramalsäure), Bild., Eig., Salze, opt. Verh. *W. Marckwald, S. Axelrod* 1 713.

l-α-Methyläpfelsäure (*l*-Citramalsäure), Bild., Eig. d. Brucinsalzes *W. Marckwald, S. Axelrod* 1 713.

racem. α-Methyl-äpfelsäure (*racem.* Citramalsäure), Darst., Spalt. in d. *d*- u. *l*-Verb. *W. Marckwald, S. Axelrod* 1 713.

β-Oxyäthyl-malonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Amids *W. Traube, E. Lehmann* 1 720.

β-Oxyglutarsäure, Ueberf. in β-Bromglutarsäure u. Vinylessigsäure *J. Wislicenus* 2 2047; Verh. b. Destillir., Bild. von Vinylessigsäure aus — *F. Fichter, A. Krafft* 3 2799.

$C_5H_8O_7$ *d*-Trioxyglutarsäure, Bild. aus *d*-Arabinose, Eig. *O. Ruff* 1 558; Bild. bei der Zers. von Zuckerlsgg. *Ed. v. Lippmann* 1 1213.

l-Trioxyglutarsäure, Vereinig. mit *d*-Trioxyglutarsäure, elektr. Leitfähigk. (Roth) *O. Ruff* 1 558.

racem. Trioxyglutarsäure, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes, Unterscheid. von *inact.* Xylo-trioxyglutarsäure, elektr. Leitfähigk. (Roth), Mol.-Gew. *O. Ruff* 1 558.

inact. Xylo-Trioxyglutarsäure, Unterscheid. von *racem.* Trioxyglutarsäure, elektr. Leitfähigk. (Roth) *O. Ruff* 1 559.

$C_5H_8Br_2$ *cyclo*-Pentendibromid (Dibrom-1.2-*cyclo*-pentan), Bild., Ueberf. in *cyclo*-Pentandiol *W. Meiser* 2 2050.

C_5H_9Br Brom-*cyclo*-pentan, Einw. von alkoh. KOH, Ueberf. in Dipentamethenyl *W. Meiser* 2 2050, 2054.

$C_5H_{10}O$ Aethyl-allyl-äther, Bild., Ueberf. in β-Bromhydrin-α-äthyläther *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3491.

Diäthyl-keton, Darst. von *i*-Nitroso- u. Amino-— *E. Jänecke* 1 1095.

Methyl-propyl-keton, Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1385.

cyclo-Pentanol, Bild., Phenylurethan, Ueberf. in Brom-*cyclo*-pentan u. *cyclo*-Penten *W. Meiser* 2 2049.

$C_5H_{10}O_2$ *cyclo*-Pentandiol-1.2, Bild., Eig., Anal., Diacetylprod., Diphenylurethan, Ueberf. in Chlor-2-*cyclo*-pentanol-1 *W. Meiser* 2 2050.

Methyl-äthyl-essigsäure (*act.* Valeriansäure), Bromir., Oxydat. zu α-Oxy-methyl-äthyl-essigsäure *W. Marckwald, S. Axelrod* 1 712; Eig. d. Ag-Salze d. *d*-, *l*- und *d-l*-—, Erkenn. d. methyl-äthyl-essigs. Ag als *d-l*-Silbervalerat u. Darst. von *d*-Valeriansäure aus demselb. *W. Marckwald* 1 1089.

d-Valeriansäure, Darst. aus *d-l*-methyl-äthyl-essigs. Ag, Eig. *W. Marckwald* 1 1093.

$C_5H_{10}O_3$ α-Aethoxy-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 2 1758.

α-Oxy-methyl-äthyl-essigsäure, Bild. aus *act.* Valeriansäure *W. Marckwald, S. Axelrod* 1 712.

$C_5H_{10}O_5$ *d*-Arabinose, Darst. aus *d*-Gluconsäure, Eig., Anal., opt. Verh., Vereinig. mit *l*-Arabinose, Reduct. zu *d*-Arabit, Oxydat. zu *d*-Arabonsäure u. *d*-Trioxyglutarsäure *O. Ruff* 1 553.

l-Arabinose, Vereinig. mit *d*-Arabinose, Löslichk. in Wasser u. Alkohol *O Ruff* 1 554; Verh. gg. Formaldehyd *B. Tollens* 3 2583; Trenn. von Xylose, Glucose u. Galactose deh. d. α-Phenyl-benzyl-hydrazon *O. Ruff, G. Ollendorff* 3 3235; opt. Verh. d. Phenylosazons u. *p*-Bromphenyl-osazons *C. Neuberg* 3 3386; Abbau zur *l*-Erythrose; Oxim u. Acetylir. dess. *A. Wohl* 3 3666.

racem. Arabinose, Bild. aus *d*- + *l*-Arabinose, Eig., Mol.-Gew. *O. Ruff* 1 554.

Xylose, Verh. gg. Formaldehyd + Salzsäure *B. Tollens* 3 2588; Trenn. von Arabinose deh. d. α-Phenyl-benzylhydrazon *O. Ruff, G. Ollendorf* 3 3236; opt. Verh. d. Phenylosazons u. *p*-Bromphenylosazons *C. Neuberg* 3 3386.

$C_5H_{10}O_6$ *d*-Arabonsäure, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazid, Ca-Salz, Lacton *O. Ruff* 1 557; Abbau zur *d*-Erythrose *ders.* 3 3672.

d-l-Arabonsäure. — Ca-Salz, Bild., Eig., Anal., Löslichk. in Wasser *O. Ruff* 1 557.

$C_5H_{10}N_2$ Cyan-diäthylamin, Bild., Eig., Ueberf. in *asymm.* Diäthylharnstoff *O. Wallach* 2 1873.

$C_5H_{10}Br_2$ Dibrom-1.4-pentan, Einw. auf prim. u. secund. Amine *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 848.

$C_5H_{10}S_2$ Methyl-2-tetramethylen-1.3-disulfid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *W. Authenrieth, K. Wolff* 2 1382.

Pentamethylen-1.4-disulfid, Bild., Eig., Oxydat. zum Disulfon *W. Authenrieth, K. Wolff* 2 1389.

$C_5H_{11}N$ Piperidin, Sterische Configurat. d. Piperidinringes *E. Wedekind* 1 723 Anm., *O. Aschan* 1 990 Anm.; Einw. von Halogenfettsäureestern; krystallograph. Untersuch. d. Bromhydrats *E. Wedekind* 1 723; Einw. auf Dibrom-1.4-pentan *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 852; Bild. aus α-Chlor-pyridin, Anal. d. Chlorhydrats *O. Fischer* 1 1299; Stereochemie d. —-Basen u. Asymmetrie d. —-Ringes *E. Wedekind* 2 1409; Einw. von Bromcyan *O. Wallach* 2 1873; Einw. von H_2O_2 auf *N*-Alkyl- u. *N*-Acyl-— *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2507, 2518; Vergl. d. opt. Verh. alkylirt. — *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* 2 2520; Farbreact. d. Aldehyde mit Nitroprussidnatrium u. — od. Dimethylamin *L. Lewin*

3 3388. — Acetylverb., Eig., Anal., Verh. gg. H_2O_2 *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2519. — Au-Salze, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Umwandl. in einand. *G. Fenner J. Tafel* 3 3222. — Benzoylverb., Elektrolyt. Reduct. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 74; Eig., Anal., Verh. gg. H_2O_2 *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2520. — Bromhydrat, Krystallograph. Untersuch. (Fock) *E. Wedekind* 1 726, 2 1409.

$C_5H_{11}Cl$ *tert.* Amylchlorid, Einw. auf Resorcin u. Phenol in Ggw. von $FeCl_3$ *A. Gurewitsch* 2 2426.

$C_5H_{11}J$ *l*-Amyljodid, Einw. auf methylbernsteins. Ag *P. Walden* 3 2704.

$C_5H_{12}O$ *i*-Amylalkohol (*i*-Butyl-carbinol), Vol. von Gemischen mit *a*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1959. — Na-Verb., Bild., Eig., Verkett. mit *a*-Bromfettsäureestern *ders.* 2 1948.

l-Amylalkohol (*sec.* Butyl-carbinol), Einw. von Schwefelsäure auf ein Gemisch von — u. Aethylalkohol *A. H. Peter* 2 1419; Versuche z. Spalt. racem. Verbb. in — *P. Walden* 3 2704; Löslichk. in flüss. SO_2 *ders.* 3 2864.

$C_5H_{12}O_5$ *d*-Arabit, Bild., Eig., Anal. *O. Ruff* 1 555.

l-Arabit, Löslichk. in Alkohol, Vereinig. mit *d*-Arabit *O. Ruff* 1 556.

racem. Arabit, Bild., Eig. *O. Ruff* 1 556.

$C_5H_{12}N_2$ Trimethylenäthylendiamin, Bild., Eig., Anal., Dibenzolsulfo-, Dinitroso-, Dibenzoyl-Verb., Salze *L. Bleier* 2 1826; Bild. aus d. *symm.* Di-*p*-toluolsulfoverb., Eig. *C. C. Howard, W. Marckwald, W. Esch* 2 2042.

$C_5H_{12}S$ Amylmercaptan, Einw. auf Acetonylphtalimid *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2756.

$C_5H_{12}S_2$ Trimethylenmercaptan-dimethyläther, Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1372.

$C_5H_{13}P$ *i*-Amyl-phosphin, Bild. aus *i*-amylphosphiniger Säure, Eig. *F. Guichard* 2 1575.

$C_5H_{14}N_2$ (*a*)-Diamino-2.4-pentan (Alkalilabiles —), Darst., Eig., Anal. von Salzen, Diacetyl- u. Dibenzoyl-Prod., Ueberf. in *cis*(?)-Trimethyl-1.3.5-tetrahydropyrimidin, Umlager. in d. *β*-Diamino-2.4-pentan *C. Harries, T. Haga* 1 1193.

(*β*)-Diamino-2.4-pentan (Alkalistabiles —), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Acetyl- u. Dibenzoyl-Prod., Ueberf. in *trans*(?)-Trimethyl-1.3.5-tetrahydropyrimidin *C. Harries, T. Haga* 1 1195.

a,e-Diaminopentan (Cadaverin), Bild. aus Lysin, Eig., Anal. von Salzen, *symm.* Dibenzoylverb. *A. Ellinger* 3 3542.

5 III

$C_5HN_4Cl_3$ Trichlor-2.6.8-purin, Bildd., Eig., Methylir., Verh. gg. Säuren u. Alkalien, HJ *E. Fischer* 1 486, 497.

$C_5H_2N_4J_2$ Dijod-2.6-purin, Bild., Ueberf. in Purin *E. Fischer* 1 488.

$C_5H_3NBr_2$ Dibrom-pyridin, Bild. aus *N*-Methyl-pyridon, Eig., Anal., Salze *O. Fischer* 1 1303.

$C_5H_4ON_4$ Oxy-6-purin (Hypoxanthin), Geschichte d. —, Bildd., Constitut. *E. Fischer* 1 444, 475.

Oxy-8-purin, Bild., Methylderivate *E. Fischer* 1 476.

$C_5H_4O_2N_2$ Pyridazin-carbonsäure-3, Bild. aus *p*-Oxyphenyl-pyridazin, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Pyridazin *S. Gabriel, J. Colman* 1 407.

Pyrimidin-carbonsäure-4, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Pyrimidin *S. Gabriel, J. Colman* 2 1536.

$C_5H_4O_2N_4$ Dioxy-2,6-purin (Xanthin), Geschichte d. —, Spalt., Ueberf. in Theobromin u. Caffeïn. Bild., Nachweis, Darst. *E. Fischer* 1 441, 468; Nichtbild. aus methylirt. — im Organismus *M. Krüger, P. Schmidt* 3 2680.

Dioxy-2,8-purin. Methylderiv. d. — *E. Fischer* 1 474.

Dioxy-6,8-purin, Bild., Constitut., Methylderivate *E. Fischer* 1 473.

$C_5H_4O_3N_4$ Harnsäure, Geschichte d. —, Zusammenstell. d. Derivate, Synthesen d. —, Spalt. *E. Fischer* 1 435, 440, 452, 495; Methylir. in essigs. Lsg., Isomerie d. Methylharnsäuren, Allantoïnbild. aus — *E. Fischer, F. Ach* 3 2721.

$C_5H_4O_4N_2$ Methyl-alloxan, Bild.: aus Purinderivaten *E. Fischer* 1 493; aus ζ-Methylharnsäure *E. Fischer, F. Ach* 3 2731.

Pyrazol-dicarbonsäure-4,5, Bild., Eig., Anal., Dimethylester, Ueberf. in Pyrazol *H. v. Pechmann, E. Seel* 2 2299.

C_5H_4NCl α-Chlorpyridin, Darst., spec. Gew., Eig., Anal. d. $HgCl_2$-Doppelsalzes, Reduct., Ueberf. in α-Jodpyridin-jodmethylat, α-Amino- u. α-Anilino-Pyridin *O. Fischer* 1 1298, 1302.

γ-Chlorpyridin, Bild. d. Chlormethylats aus *N*-Methyl-γ-pyridon, Ueberf. dess. in — u. γ-Anilino-pyridinchlormethylat *O. Fischer, K. Demeler* 1 1308.

C_5H_4NBr α-Brom-pyridin, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Fischer* 1 1303.

C_5H_4NJ α-Jod-pyridin, Bild. d. Jodmethylats aus α-Chlorpyridin *O. Fischer* 1 1300.

$C_5H_4N_2Cl_2$ Methyl-4-dichlor-2,6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. Reduct. *S. Gabriel, J. Colman* 2 1533; Einw. von Na-Methylat, KSH, NH_3, HJ *dies.* 3 2921, 2930, 2934.

$C_5H_4N_4S_3$ Trithiopurin, Bild., Constitut., Verh. *E. Fischer* 1 484.

$C_5H_5ON_5$ Amino-2-oxy-6-purin (Guanin), Geschichte d. —, Bild., Constitut., Methylir. *E. Fischer* 1 445, 480.

Amino-6-oxy-2-purin, Bild., Constitut., Unterscheid. von Guanin *E. Fischer* 1 481.

Amino-6-oxy-8-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 482.

$C_5H_5O_2N_5$ Amino-2-dioxy-6,8-purin, Bildd. *E. Fischer* 1 482.

Amino-6-dioxy-2,8-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 482.

$C_5H_5O_4N_3$ (*ps*-)Violursäuremethyläther, Bild., Eig., Anal. *J. Guinchard* 2 1740.

$C_5H_5O_5N$ *i*-Nitroso-glutaconsäure. —Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *F. Henrich* **1** 670.

$C_5H_5N_2Cl$ Methyl-4-chlor-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Einw. von NH_3, Anilin u. KSH *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2931.

$C_5H_5N_2J$ Methyl-4-jod-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *S. Gabriel, J. Colman* **2** 1534; Eig., Einw. von Anilin, Constitut. *dies.* **3** 2934.

$C_5H_6ON_2$ Methyl-4-oxy-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. d. Jodhydrats, Salze *S. Gabriel, J. Colman* **2** 1533; Constitut., Darst., Eig., Anal., Salze, Einw. von $POCl_3$ *dies.* **3** 2930.

$C_5H_6ON_4$ Diamino-2,6-oxy-8-purin, Bild., Eig. *E. Fischer* **1** 483.

$C_5H_6O_2N_2$ Methyluracil, Einw. von $POCl_3$ *S. Gabriel, J. Colman* **2** 1533.

$C_5H_6O_3N_2$ Methyl-oximinooxazolon-methyläther, Bild., Eig., Anal. *J. Guinchard* **2** 1733.

$C_5H_6O_3Br_2$ α-Methyl-γ-dibrom-acetessigsäure. — Aethylester, Ueberf. in Mesaconsäure *M. Conrad* **1** 1005.

$C_5H_6O_4N_2$ Pyrazolin-dicarbonsäure-4,5. — Methylester, Ueberf. in Pyrazol-dicarbonsäure-4,5 *H. v. Pechmann, E. Seel* **2** 2300.

$C_5H_6O_4N_4$ *ps*-Harnsäure, Ueberf. in Harnsäure *E. Fischer* **1** 452.

$C_5H_6N_2S$ Methyl-4-thio-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zum Disulfid *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2933.

$C_5H_6N_2S_2$ Methyl-4-dithio-2,6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2922.

$C_5H_6N_3Cl$ Methyl-4-amino-6-chlor-2-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Harnstoff, HJ, Zinkstaub, Anilin u. KSH *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2922, 2928.

Methyl-4-amino-2-chlor-6-pyrimidin, Bild. aus Methyl-4-dichlor-2,6-pyrimidin u. Imino-methyluracil, Eig., Anal., Salze, Einw. von HJ, Zinkstaub, Anilin, KSH, Harnstoff *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2922.

$C_5H_6N_4Cl_2$ Cyanur-äthylamino-dichlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Cyanur-amino-äthylamino-chlorid *O. Diels* **1** 699.

$C_5H_7ON_3$ Methyl-4-amino-2-oxy-6-pyrimidin (Imino-methyluracil), Ueberf. in Methyl-4-amino-2-chlor-6-pyrimidin u. Rückbild. aus letzt., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2924.

$C_5H_7O_4Br$ β-Brom-glutarsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Vinylessigsäure *J. Wislicenus* **2** 2047.

$C_5H_7N_3S$ Methyl-4-amino-2-thio-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Benzoylverbb. *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2926.

Methyl-4-amino-6-thio-2-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2930.

$C_5H_7N_4Cl$ Verb. $C_5H_7N_4Cl$,[Bild. aus Methyl-7-chlor-2-purin *E. Fischer* **1** 497.

$C_5H_8O_2Br_2$ γ,δ-Dibrom-valeriansäure, Bild., Eig., Einw. von NH_3 *O. Emmerling* **3** 2683.

$C_5H_8O_3N_4$ α-Methyl-allantoïn, Bild. aus α-, δ-, ζ- u. Methyl-9-harnsäure, Eig., Anal., Reduct. zu Methylhydantoïn *E. Fischer, F. Ach* 3 2745.

β-Methyl-allantoïn, Bild. aus Methyl-1- u. -7-Harnsäure, Eig., Anal., Reduct. zu α-Methyl-hydantoïn *E. Fischer, F. Ach* 3 2745.

$C_5H_9N_5Cl$ Cyanur-amino-äthylamino-chlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-äthyl-melamin *O. Diels* 1 700.

C_5H_9ON β,μ-Dimethyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in β-Acetoxy-propylamin *A. Uedinck* 1 975.

γ-Methoxy-butyronitril, Bild., Eig., Anal., Reduct. zu δ-Methoxy-butylamin *J. Schlinck* 1 948.

C_5H_9OCl α-Chlor-diäthylketon, Verb. gg. Phtalimidkalium, Einw. von Aethylmercaptan *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2755.

Chlor-2-*cyclo*-pentanol-1, Bild., Eig., Anal., Phenylurethan, Ueberf. in *cyclo*-Pentenoxyd-1,2 u. Rückbild. aus letzt. *W. Meiser* 2 2051.

$C_5H_9O_2N$ Aethyl-*i*-nitroso-aceton, Eig., Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 1 1241, 1248.

β-Methylamino-crotonsäure. — Aethylester, Einw. auf Benzyliden-acetessigester, Darst. *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 418, 420 Anm.

i-Nitroso-diäthylketon, Bild., Eig., Ueberf. in Amino-diäthylketon u. Amino-diäthylcarbinol *E. Jänecke* 1 1095, 1100.

β'-Oxy-α-piperidon, Bild., Eig., Anal., Aufspalt. zu δ-Amino-γ-oxy-valeriansäure, krystallograph. Untersuch. (Hintze) *O. Emmerling* 3 2683.

$C_5H_9O_2Br$ α-Brom-*i*-valeriansäure. — Aethylester, Verkett. mit: Na-Methylat *C. A. Bischoff* 2 1752; Na-Aethylat *ders.* 2 1755; Na-Propylat u. -*i*-Propylat *ders.* 2 1761; Einw. auf d. Na-Verbb. d.: isom. Butylalkohole *ders.* 2 1941; *i*-Amyl-, Octyl- u. *i*-Capryl-Alkohols *ders.* 2 1948; Vol. d. Gemische mit Alkoholen *ders.* 2 1958.

$C_5H_9O_4N$ Arabonsäurenitril. — Tetraacetylverb., Bild., Eig. Ueberf. in Triacetyl-*l*-erythrose *A. Wohl* 3 3667.

d-Glutaminsäure, Bild. aus d. Benzoylverb., Eig., Ident. d. synthet. — mit d. Säure aus Caseïn *E. Fischer* 2 2469. — Benzoylverb., Bild., Eig., Verseif. *ders.* 2 2468.

l-Glutaminsäure, Bild. aus d. Benzoylverb., Eig., Anal., Vergleich d. synthet. — mit d. Säure aus Caseïn *E. Fischer* 2 2467. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. Verseif. *ders.* 2 2466.

racem. Glutaminsäure, Benzoylir. *E. Fischer* 2 2464. — Benzoylverb., Darst., Eig., Anal., Salze, Spalt. mittels Strychnin *ders.* 2 2464.

$C_5H_{10}O_2N_2$ Acetylaceton-dioxim, Darst., Reduct. zu 2 stereoisom. Diamino-1,4-pentanen *C. Harries, T. Haga* 1 1192.

Methyl-äthyl-glyoxim, Bild., Reduct. *E. Jänecke* **1** 1099.

$C_5H_{10}O_2N_4$ Dinitroso-trimethylenäthylendiamin. Bild., Eig., Anal. *L. Bleier* **2** 1828.

$C_5H_{10}O_4S_2$ Methyl-2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal., Benzylir. *W. Autenrieth, K. Wolff* **2** 1382.

Pentamethylen-1,4-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* **2** 1389.

$C_5H_{11}ON$ α-Amino-diäthylketon, Darst., Eig., Anal. von Salzen, Entsteh. von Dimethyl-2,5-diäthyl-3,6-pyrazin aus —, Einw. von KSCN u. KOCN, Bild. aus Methyl-äthyl-glyoxim, Reduct. zu Amino-diäthylcarbinol *E. Jänecke* **1** 1095.

α-Amino-β-dimethylaceton (Amino-1-methyl-3-butanon-2), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in *i*-Propylglyoxalphenylosazon, *i*-Propyl-imidazolon u. Di-*i*-propylpyrazin *M. Conrad, K. Hock* **1** 1201.

Amino-methyl-propylketon, Bild. aus Methyl-äthylglyoxim *E. Jänecke* **1** 1099.

N-Methyl-morpholin, Ueberf. in d. Jodmethylat u. Aufspalt. dess. *L. Knorr, H. Matthes* **1** 737.

N-Piperidinoxyd (δ-Amino-valeraldehyd), Bild. aus N-Propylpiperidin-oxyd, Eig., Anal. *M. Auerbach, R. Wolffenstein* **2** 2514.

$C_5H_{11}O_2N$ Nitro-pentan, Ueberf. in *i*-Nitropentannatrium *A. Hantzsch A. Veit* **1** 620.

$C_5H_{11}O_2Br$ β-Bromhydrin-α-äthyläther, Bild., Verh. gg. Borsäure *A. Wohl, C. Neuberg* **3** 3491.

$C_5H_{11}O_2P$ Phosphino-pentan(*i*-Amylphosphinsäure-anhydrid), Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1580.

$C_5H_{11}O_3N$ δ-Amino-γ-oxy-valeriansäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *O. Emmerling* **3** 2684.

$C_5H_{11}Cl_2P$ *i*-Amyl-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1574.

$C_5H_{11}Cl_4P$ *i*-Amyl-tetrachlorphosphin, Bild., Eig., Verh. beim Erhitzen *F. Guichard* **2** 1576.

$C_5H_{12}O_2N_2$ α, δ-Diamino-valeriansäure (Ornithin), Ueberf. in Arginin *E. Schulze, E. Winterstein* **3** 3191.

$C_5H_{12}O_4S_2$ Trimethylendimethylsulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* **2** 1373.

$C_5H_{12}NBr$ Amino-2-brom-3-pentan, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Benzoylverb. u. Ueberf. ders. in β-Methyl-α-äthyl-μ-phenyl-oxazolin, Einw. von CS_2 + alkoh. KOH *E. Jänecke* **1** 1102.

$C_5H_{12}N_2S$ *asymm.*-Diäthyl-thioharnstoff, Bild., Eig. *O. Wallach* **2** 1874.

$C_5H_{13}ON$ Amino-diäthylcarbinol, Bildd., Eig., Anal., Salze, Einw. von Phenyl- u. Aethyl-Senföl, Ueberf. in Amino-2-brom-3-pentan *E. Jänecke* **1** 1099.

δ-Methoxy-butylamin, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes, Einw. von Phenylsenföl *J. Schlinck* **1** 948.

$C_5H_{13}O_2N$ Aethylamino-1-propandiol-2,3, Bild. aus Glycid u. Aethylamin, Eig., Anal., Pikrolonat *L.* u. *Ed. Knorr* **1** 757.
Dimethylamino-1-propandiol-2,3, Bild. aus Glycid u. Dimethylamin, Eig., Anal., Salze *L.* u. *Ed. Knorr* **1** 756.

$C_5H_{13}O_2P$ *i*-Amylphosphinige Säure, Bild., Eig., Anal., Salze, Verh. beim Erhitzen *F. Guichard* **2** 1576.

$C_5H_{13}O_3P$ *i*-Amyl-phosphinsäure, Bild., Eig., Anal., Phenylester, Phenylhydrazid, Anhydrid *F. Guichard* **2** 1579.

5 IV

$C_5H_2ON_4Cl_2$ Oxy-6-dichlor-2,8-purin (Dichlor-hypoxanthin), Bild., Ueberf. in Hypoxanthin u. Guanin *E. Fischer* **1** 491.
Oxy-8-dichlor-2,6-purin, Bildd., Verh. *E. Fischer* **1** 490.

$C_5H_2ON_6Fe$ Nitroprussidwasserstoffsäure. — Na-Salz, Farbreact. von Aldehyden mit — + Piperidin od. Dimethylamin *L. Lewin* **3** 3388.

$C_5H_3O_2N_4Cl$ Dioxy-2,6-chlor-8-purin (Chlor-xanthin), Bild., Verh. *E. Fischer* **1** 492.

$C_5H_4O_2N_4S$ Dioxy-2,6-thio-8-purin, Bild., Eig., mögl. Ident. mit Nencki's Urosulfinsäure *E. Fischer* **1** 485.

$C_5H_{10}O_2Br_2S_2$ Oxydiäthylendisulfid-*S*-dibrommethyl-sulfiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *D. Strömholm* **3** 2910.

$C_5H_{11}OCl_2P$ *i*-Amyl-oxy-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1577.

$C_5H_{11}Cl_2SP$ *i*-Amyl-sulfo-dichlor-phosphin, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1578.

$C_5H_{13}O_2SP$ *i*-Amyl-sulfophosphinsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1581.

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, Condensat. mit Maleïnsäure- u. Bernsteinsäure-Anhydrid *S. Gabriel, J. Colman* **1** 398; Oxydat. von Alkyl- — zu Dibenzylderivaten dch. K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* **1** 432, **2** 2531; Abscheid. d. Thiophens aus — dch. Quecksilberoxydsalze, Ueberf. in Mono- u. Di-Quecksilber-Substitutionsprodd. *O. Dimroth* **1** 759; Ueberf. in *symm.* Trialkylderivate *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* **1** 1122; Abspaltbark. von Substituenten aus d. —-Kern *A. Klages* **2** 1549. I. Verh. d. Ketonrestes u. d. Carboxylgruppe *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1549; vgl. *M. Weiler* **2** 1908; Verh. tautom. Substanzen in — *J. W. Brühl* **2** 2327; *W. Wislicenus* **3** 2839; Einw. von Benzoylchlorid + $FeCl_3$ *M. Nencki* **2** 2415; Einw. von CCl_4 u. $CHCl_3$ in Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meissel* **2** 2422; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* **3** 2864; directe Aldoximir. *R. Scholl* **3** 3492.

C_6H_{10} Tetrahydrobenzol (Naphtylen), Bild. bei d. Einw. von Zinkäthyl auf Chlor-*cyclo*-hexan *N. Kursanoff* **3** 2974.

C_6H_{12} Hexamethylen (*cyclo*-Hexan, Hexanaphten), Verh. gg. Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* **2** 1444;

Verk. in d. um 80° sd. Naphta-Fraction, Oxydat. zu Adipinsäure *O. Aschan* **2** 1769.

Methyl-*cyclo*-pentamethylen, Verh. gg. Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* **2** 1445.

C_6H_{14} Dimethyl-propyl-methan, Verh. gg. Salpetersäure *W. Markownikoff* **2** 1443.

Trimethyl-äthyl-methan, Verh. gg. Salpetersäure *W. Markownikoff* **2** 1444; Isolir. aus Naphta, Eig., Anal., Derivate *ders.* **2** 1446.

6 II

$C_6H_2O_4$ Dichinoyl, Ueberf. d. Tetroxims in Tetranitroso-1,2,3,4-benzol u. Dinitroso-2,3-benzochinondioxim-1,4 *R. Nietzki, W. Geese* **1** 505.

$C_6H_4O_2$ Benzochinon, Condensat. mit Diphenylcarbinol, *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2147; Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Seel* **2** 2295; Auffass. d. Benzol-azo-phenols als Chinon-monophenylhydrazon, Verh. gg. Hydrazine *R. C. Farmer, A. Hantzsch* **3** 3089; Leitfähigk. d. — u. seiner Oxime *dies.* **3** 3107.

$C_6H_4O_4$ Dioxy-2,5-chinon, Bild. aus *N*-Methyl-phenoxazin-*o*-chinon, Eig., Anal., Condensat. mit *o*-Methylamino-phenol *E. Diepolder* **3** 3523.

$C_6H_4O_5$ Furfuran-α,α'-dicarbonsäure (Dehydroschleimsäure), Darst., Einw. von Na-Amalgam *H. B. Hill* **1** 1221.

$C_6H_4O_8$ Dicarbintetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Darst. aus Brommalonester, Eig., Anal. *R. Blank, E. Samson* **1** 860.

$C_6H_4Cl_2$ *o*-Dichlorbenzol, Bild., Einw. von Diphenylaminkalium *C. Häussermann, E. Bauer* **2** 1914.

p-Dichlorbenzol, Einw. von Diphenylaminkalium *C. Häussermann, E. Bauer* **2** 1912.

C_6H_6O Phenol, Einw. von Quecksilberoxydsalzen *O. Dimroth* **1** 761; Azofarbstoff mit diazotirt. Aminobenzaldehydin *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 903; Einw. auf Benzimidazol-*o*-dicarbonsäure u. deren Anhydrid *O. Fischer* **1** 1315; Einw.: von Aethyläther u. $AlCl_3$ *P. Jannasch, A. Rathjen* **2** 2391; von Chlorkohlensäure-Amylester u. -Aethylester bei Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meissel* **2** 2423; von *tert.* Butyl- u. Amyl-Chlorid bei Ggw. von $FeCl_3$ *A. Gurewitsch* **2** 2428; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* **3** 2864; Affinitätsconstante, Hydrolyse d. Na- u. NH_4-Salzes, Verseifungsgeschw. d. Na-Salzes *A. Hantzsch* **3** 3069, 3077.

$C_6H_6O_2$ Brenzcatechin, Einw. von *tert.* Butylchlorid in Ggw. von $FeCl_3$ *A. Gurewitsch* **2** 2427; Bild., Eig. Anal. d. NH_4-Salzes *A. Hantzsch* **3** 3076.

Hydrochinon, Ueberf. in *p*-Dioxydiphenylamin, Condensat. mit *p*-Aminophenol u. *p*-Phenylendiamin *F. Schneider* **1** 689; Einw. von *tert.* Butylchlorid in Ggw. von $FeCl_3$ *A. Gurewitsch* **2** 2427; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden*

3 2864; Affinitätsconstante d. NH_4-Salzes *A. Hantzsch* 3 3079.

Resorcin, Ueberf. in Resorcylaldehyd mittels CHN *L. Gattermann, M. Köbner* 1 278; Aethylir. *F. Henrich* 1 669; Einw.: auf Dichlorindon, Dichlor-2,3-naphtochinon-1,4 u. α-Naphtochinon *C. Liebermann* 1 922; auf Benzimidazol-o-dicarbonsäure u. deren Anhydrid *O Fischer* 1 1315; Condensat. von Benzaldehydcyanhydrin dch. Salzsäure in Ggw. von — *S. Minovici* 2 2206; Condensat.: mit Benzil u. Benzoïn *H. v. Liebig* 2 2332; mit Nitroso-Dimethylanilin *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2343; Einw.: von Essigsäureanhydrid + $FeCl_3$ *M. Nencki* 2 2419; von *tert.* Butyl- u. Amyl-Chlorid in Ggw. von $FeCl_3$ u. $AlCl_3$ *A. Gurewitsch* 2 2424; Affinitätsconstante, NH_4-Salz *A. Hantzsch* 3 3069, 3075; Ueberf. in Resorcylaldoxim dch. Knallquecksilber u. HCl *R. Scholl* 3 3496.

$C_6H_6O_3$ Dimethylmaleïnsäure-(Pyrocinchonsäure-) Anhydrid, Bild. aus β,γ-Dicarboxy-valerolactonsäure, Eig., Anal. *J. Bredt, J. Kershaw* 3 3664.

Oxy-hydrochinon, Ueberf. in Trioxy-2,4,5-benzaldehyd mittels CHN *L. Gattermann, M. Köbner* 1 282; Ueberf. d. Trimethyläthers in Asarylaldehyd *L. Gattermann, F. Eggers* 1 289.

Phloroglucin, Einw. auf α,β-Dichlorindon *C. Liebermann* 1 266, 921; Ueberf. in Trioxy-2,4,6-benzaldehyd mittels HCN *L. Gattermann, M. Köbner* 1 280; Bild. aus Digitoflavon, Eig., Anal. *F. Fleischer* 1 1188; Einw. von Acetylchlorid u. $FeCl_3$ *M. Nencki* 2 2417; Verwend. z. quantitat. Bestimm. von Formaldehyd in freiem u. gebund. Zustand *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2841.

Pyrogallol, Ueberf. in Trioxy-2,3,4-benzaldehyd mittels CHN *L. Gattermann, M. Köbner* 1, 281; Einw. von *tert.* Butylchlorid in Ggw. von $FeCl_3$ *L. Różycki* 2 2428; Bild., Eig., Anal. d. NH_4-Salzes *A. Hantzsch* 3 3076.

$C_6H_6O_5$ Säuren $C_6H_6O_5$, Bild. aus Dehydroschleimsäure, Eig., Addit. von Brom *H. B. Hill* 1 1221.

$C_6H_6O_6$ Aconitsäure, Bild. aus Dibromacet-bernsteinsäureester, Eig., Anal. *M. Conrad* 1 1007.

$C_6H_6O_7$ Acetontricarbonsäure. — Triäthylester, Bild. bei d. Einw. von Na auf Malonester, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Acetondicarbonester u. Phloroglucintricarbonester *R. Willstätter* 1 1273, 1277.

$C_6H_6N_4$ Methyl-7-purin, Bild., Eig. *E. Fischer* 1 493.

Methyl-9-purin, Bild., Eig. *E. Fischer* 1 493.

C_6H_6S Thiophenol (Phenylmercaptan), Einw.: auf Fluoresceïnchlorid *L. Gattermann* 1 1129; auf Acetonylphtalimid *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2766.

C_6H_7N Anilin, Oxydat. bei Ggw. von Formaldehyd, Isolir. von

Nitrobenzol, Azoxybenzol, Di-*p*,*p*'-diamino-diphenylmethan aus d. Reactionsprod., Darst. von Dialkylanilinoxydon *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 342; Einw.: auf Dibrom-1,4-pentan *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 850; auf Salze d. Acetamino-7-phenyl-*i*-naphtophenazoniums *F. Kehrmann, M. Ravinson* 1 930; auf Salze d. Acetamino-9-phenyl-*i*-naphtophenazoniums *F. Kehrmann, W. Aebi* 1 937; auf γ-Brom-α-dimethyl-acetessigester *M. Conrad, K. Hock* 1 1206: directe Umwandl. in Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1675; Einw. auf Benzophenon u. Substitutionsprodd. dess. *C. Gräbe* 2 1679; *C. Gräbe, F. Keller* 2 1683; *C. Gräbe, P. Röder* 2 1688; Geschw. d. Diazotir. *A. Hantzsch, M. Schümann* 2 1697; —-Salze substituirt. Phtalsäuren u. Verb. ders. beim Erhitzen *C. Gräbe, J. Buenzod* 2 1991: Einw. auf Phtalsäure- u. Benzoësäure-Anhydrid *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2123; Ueberf. in Diphenylthioharnstoff in Ggw. von Schwefel *A. Hugershoff* 2 2246; Einw. von Trimethylenbromid *M. Scholtz* 2 2252: Condensat. mit Brenztraubensäure u. Benzaldehyd *K. Garzarolli-Thurnlackh* 2 2273; Einw. von Aethyläther + $AlCl_3$ *P. Jannasch, A. Rathjen* 2 2394; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2364: Einw. von HBrO auf d. Acetyl-, Benzoyl- u. Formyl-Verb. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3577. — Acetylverb. (Acetanilid), Elektrolyt. Reduct. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 72; Bild. aus Phenylcarbylamin u. Phenylsenföl mittels Thioessigsäure, Eig., Anal., Löslichk. in Wasser *Br. Pawlewski* 2 1425; Bild. aus d. Einw.-Prod. von Acetylchlorid auf Benzylidenanilin, Eig., Anal. *K. Garzarolli-Thurnlackh* 2 2278; Löslichk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Einw. von HBrO *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3577; Einw. von HClO *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636. — Chlorhydrat, Krystallisat. aus wss. Lsg. *F. Krafft* 2 1602; Verh. gg. Goldchlorid *G. Fenner, J. Tafel* 3 3227. — Phosphat, Bild., Eig., Anal. *A. Kluges, G. Lickroth* 2 1556.

α-Methyl-pyridin (*α*-Picolin), Darst., aus Steinkohlentheer-*α*-picolin; Ueberf. in α-Pipecolin *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* 2 2522.

β-Methylpyridin (*β*-Picolin), Bestandth. d. techn. —. Isolir. von α,α'-Dimethylpyridin aus — *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2566.

$C_6H_7N_5$ Methyl-7-amino-2-purin, Bildd., Eig. *E. Fischer* 1 479.

Methyl-7-amino-6-purin (Methyl-7-adenin), Bildd., Eig., Ueberf. in Methyl-7-hypoxanthin *E. Fischer* 1 479.

Methyl-7-amino-8-purin, Bild., Eig. *E. Fischer* 1 479.

Methyl-9-amino-6-purin (Methyl-9-adenin), Bild., Eig., Ueberf. in Methyl-9-hypoxanthin, Spalt. *E. Fischer* 1 478.

$C_6H_6O_2$ Hydroresorcin, Ueberf. in Glutarsäure *D. Vorländer, M. Kohlmann* 2 1878.

$C_6H_8O_2$ Aethyliden-acetessigsäure. — Aethylester, Einw. von β-Methylaminocrotonsäureester u. von conc. KOH *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 418.

$C_6H_8O_5$ Aethoxymethylen-malonsäure. — Diäthylester, Einw. auf Acetondicarbonsäureester *G. Errera* 3 2792.

$C_6H_8O_6$ Celloxin s. Sachregister.

$C_6H_8N_2$ Dimethyl-4,6-pyrimidin, Bildd., Eig., Anal., Salze *S. Gabriel, J. Colman* 2 1532.

m-Phenylendiamin, Azofarbstoffe aus — u. Benzimidazolderivaten *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 903; Methylir. *J. Pinnow* 2 1404; Einw. von Benzaldehyd *R. Meyer, R. Gross* 2 2365.

o-Phenylendiamin, Einw. von Formaldehyd *O. Fischer* 1 245; Condensat. mit Benzaldehyd *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 905; Einw. auf γ-Brom-α-dimethyl-acetessigester *M. Conrad, K. Hock* 1 1208; Ueberf. in Tetramethyl-*o*-phenylendiamin *J. Pinnow* 2 1402; Condensat. mit *N*-Methyl-phenoxazin-*o*-chinon *E. Diepolder* 3 3525.

p-Phenylendiamin, Condensat. mit Hydrochinon *F. Schneider* 1 690.

Phenylhydrazin, Unsymm. —-Derivate, Einw. von Chlorkohlensäureester *H. Rupe, H. Labhardt* 1 10, 14 Anm.; Einw.: auf Senföle *W. Marckwald* 1 1083; auf Phtaleïne *L. Gattermann* 1 1132; Bild. aus *n*- u. *s*-Diazotaten *A. Hantzsch* 2 1719; Demonstrat. d. Umwandl. von — in Diazobenzol *E. Bamberger* 2 1809. — Acetylverb., Einw. von Chlorkohlensäureester *H. Rupe, H. Labhardt* 1 10. — Chlorhydrat, Krystallisat. aus wss. Lsg. *F. Krafft* 2 1602, 1607.

$C_6H_8N_6$ Methyl-7-diamino-2,6-purin, Bild., Eig. *E. Fischer* 1 480.

$C_6H_9N_3$ β-Phenyl-triazan, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *H. Voswinckel* 2 2489.

$C_6H_{10}O$ Mesityloxyd, Einw. auf Na-Malonester *D. Vorländer* 1 245; Verh. gg. Na-Bisulfit, Ueberf. in Methyl-2-pentanon-4-sulfosäure-2 u. Methyl-2-pentanol-4-disulfosäure-2,4, Regenerir. aus erst., Eig., Anal., Verh. d. in $NaHSO_3$ unl. Theiles *C. Harries* 1 1326; Einw. von Amidinen auf — u. Phoron, Condensat. mit Guanidin u. Benzamidin *W. Traube, R. Schwarz* 3 3163; Einw. auf *m*-Aminophenol *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3701; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3688. — α- u. β-Oxim, Darst., Eig. u. Umwandl. ders., Salze, Acetyl- u. Benzoyl-Verbb., Phenylcarbonimidverbb., Benzyläther, Einw. von N_2O_3 *C. Harries, R. Gley* 1 1330. — Semicarbazon, Bild., Eig., Umwandl. in eine isom. Base $C_7H_{13}ON_3$ *C. Harries, F. Kaiser* 1 1338.

β-Methyl-*cyclo*-pentanon, Bild. aus β-Methyladipinsäure, Eig. *O. Wallach, Stockhardt* 3 3339.

$C_6H_{10}O_3$ Acetessigester s. $C_4H_6O_3$, Acetessigsäure, Aethylester d.— α-Aethyl-acetessigsäure. — Aethylester, Condensat. mit *m*-Dimethylaminophenol *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3695.

Propionsäureanhydrid, Einw.: auf Phtalsäureanhydrid *J. Gottlieb* 1 958; auf aromat. Thioharnstoffe *A. Hugershoff* 3 3649.

$C_6H_{10}O_4$ Adipinsäure, Darst. aus d. um 80° sd. Naphtafraction, Eig., Anal. *O. Aschan* 2 1769.

β-Methyl-glutarsäure. — Diäthylester, Condensat. mit Oxalester *W. Dieckmann* 2 1932.

Oxalester s. $C_2H_2O_4$, Oxalsäure, Diäthylester d. —.

i-Propyl-malonsäure. — Diäthylester, Vol. von Gemischen mit α-Brompropionsäureester *C. A. Bischoff* 2 1960.

n-Propyl-malonsäure. — Diäthylester, Vol. von Mischungen mit α-Brompropionsäureester *C. A. Bischoff* 2 1960.

$C_6H_{10}O_5$ Cellulose s. Sachregister.

i-Saccharin, Bild. aus Oxycellulosen, Eig., Anal. *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2596.

$C_6H_{10}O_6$ Celloxin s. Sachregister.

$C_6H_{10}O_7$ Glucuronsäure, Nachweis mittels p-Bromphenylhydrazin *C. Neuberg* 2 2395; opt. Verh. d. — u. ihrer Verb. mit *p*-Bromphenylhydrazin *ders.* 3 3386.

Oxygluconsäure, Bild. bei d. Oxydat. von Gluconsäure, Eig., Anal. d. Ca-Salzes, chem. Natur d. — von W. Tiemann *O. Ruff* 2 2269.

$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure, Darst. von Dehydroschleimsäure aus — *H. B. Hill* 1 1221; Bild. bei d. Oxydat. von Cellulose *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2594.

$C_6H_{10}N_2$ Cyan-piperidin, Bild., Eig., Ueberf. in Piperidinthioharnstoff *O. Wallach* 2 1873.

Methyl-äthyl-imidazol, Bild. aus Methyl-äthyl-imidazolylmercaptan, Constitut. *E. Jänecke* 1 1097.

$C_6H_{10}N_4$ Tetraamino-1,2,3,4-benzol, Bild. aus Tetranitroso-1,2,3,4-benzol *R. Nietzki, W. Geese* 1 505.

$C_6H_{11}Cl$ Chlor-*cyclo*-hexan, Einw. von Zink-Methyl u. -Aethyl *N. Kursanoff* 3 2972.

$C_6H_{12}O$ Pinakolin (Methyl-*tert.*-butyl-keton). — Oxim, Bild. Eig., Reduct. *W. Markownikoff* 2 1448.

$C_6H_{12}O_2$ Capronsäure, Bild., Eig. d. Rosanilinsalzes *F. Krafft* 2 1617.

$C_6H_{12}O_3$ α-Aethoxy-buttersäure. — Aethylester, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 2 1759.

Paraldehyd, Farbreact. mit Nitroprussidnatrium u. Piperidin od. Dimethylamin *L. Lewin* 3 3389.

$C_6H_{12}O_4$ Digitoxose, Constitut., Einw. von Brom u. Ag_2O *H. Kiliani* 2 2196.

$C_6H_{12}O_5$ Rhamnose, Verh. gg. Formaldehyd + Salzsäure *B. Tollens* 3 2588; opt. Verh. d. Phenylosazons *C. Neuberg* 3 3386.

$C_6H_{12}O_6$ *d*-Fructose (Lävulose, Fruchtzucker), Vergähr. dch. lebende Hefe u. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 2 2091; Verh. gg. Formaldehyd *B. Tollens* 3 2588; Oxydat. zu *d*-Erythronsäure *O. Ruff* 3 3680.

Galactose, Mögl. Bild. aus Hühner-Eiweiss *F. Blumenthal, P. Meyer* 1 276; Verh. gg. Formaldehyd + Salzsäure *B. Tollens* 3 2588; Trenn. von Arabinose dch. d. α-Phenylbenzylhydrazon *O. Ruff, G. Ollendorff* 3 3236; opt. Verh. d. Phenylosazons *C. Neuberg* 3 3386.

d-Glucose (Traubenzucker, Dextrose), Abspalt. aus Albumin, Anal. d. Osazons *F. Blumenthal, P. Meyer* 1 275; *p,p'*-Dinitroosazon *E. Hyde* 2 1816; Ueberf. in Methylen- — *B. Tollens* 3 2585; Vergähr. dch. lebende Hefe u. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 2 2091; Darst. von Gluconsäure aus — *O. Ruff* 2 2274; Trenn. von Arabinose dch. d. α-Phenyl-benzylhydrazon *O. Ruff, G. Ollendorff* 3 3236; opt. Verh. d. Phenylosazons u. *p*-Bromphenylosazons *C. Neuberg* 3 3386. — Pentacetylderivat, Bild. aus Rohrzucker *Zd. H. Skraup* 2 2413.

Mannose, Bild. aus Cellulose *Zd. H. Skraup* 2 2414; Verh. gg. Formaldehyd *B. Tollens* 3 2588.

i-Saccharinsäure, Bild. aus Oxycellulosen, Eig., Anal. d. Ca-Salzes *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2597.

Sorbinose, Opt. Verh. d. Phenylosazons *C. Neuberg* 3 3386.

$C_6H_{12}O_7$ Galactonsäure, Darst. aus Milchzucker *O. Ruff* 2 2274.

d-Gluconsäure, Oxydat. zu *d*-Arabinose *O. Ruff* 1 553; Bild. von Oxygluconsäure aus —, Anal. d. K-Salzes u. Phenylhydrazids *ders.* 2 2269; Darst. aus Glucose *ders.* 2 2274.

$C_6H_{12}N_6$ Cyanur-amino-methylamino-äthylamid (Methyl-äthyl-melamin), Bildd., Eig., Anal., Salze *O. Diels* 1 698, 700, 702.

$C_6H_{12}S_2$ Aethyl-2-tetramethylen-1,3-disulfid, Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1383.

Dimethyl-2,2-tetramethylen-1,3-disulfid, Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1385.

Hexamethylen-1,5-disulfid, Bild., Eig., Oxydat. zum Disulfon *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1390.

$C_6H_{12}S_4$ Ditrimethylentetrasulfid, Auffass. d. Trimethylendisulfids als — *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1371.

$C_6H_{13}N$ Dimethyl-2,5-pyrrolidin. — Au-Salze, Bild., Eig., Anal. *G. Fenner, J. Tafel* 3 3226.

α-Methyl-piperidin (α-Pipecolin), Racem. Natur d. *inact.* — *A. Ladenburg* 2 1824; vgl. dagegen *H. W. Bakhuis Roozeboom* 2 2174; *J. S. Kipping, W. J. Pope* 2 2235; Darst., Eig., opt. Verh. d. *N*-Alkyl-derivate *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* 2 2522.

N-Methylpiperidin. — Au-Salze, Bild., Eig., Anal. *G. Fenner, J. Tafel* 3 3226.

$C_6H_{14}O_6$ Mannit, Vork. in d. Beeren von Hippophaë rhamnoides (Sanddorn), Anal. d. Ca-Salze *H. Erdmann* 3 3353.

$C_6H_{14}N_2$ Base $C_6H_{14}N_2$ (aus Trimethylenimin), Eig. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2034.

Bistrimethylendiimin, Bild., Eig., Anal., Salze, Dibenzoylverb. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2040.

$C_6H_{15}N$ Aethyl-*i*-butyl-amin, Darst., Eig., Salze, Nitrosoverb., Methylir. *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 1 562.

α-tert.-Butyl-äthylamin (Trimethyl-*α*-aminoäthyl-methan), Bild. aus Trimethyl-*α*-nitroäthyl-methan u. Pinacolinoxim, Eig., Anal. von Salzen *W. Markownikoff* 2 1446, 1448.

Dipropylamin, Einw. von Bromcyan *O. Wallach* 2 1873.

$C_6O_2Br_4$ Tetrabrom-benzochinon-1,4 (Bromanil), Bild. aus Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenbromid *K. Auwers, W. Hampe* 3 3015; vgl. *K. Auwers* 3 2995.

6 III

C_6HOBr_5 Pentabrom-phenol, Bild. aus Tetrabrom-*p*-kresol, Eig., Anal. d. Acetylverb. *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3596.

$C_6HO_6N_5$ Tetranitroso-1,2,3,4-nitro-5-benzol, Bild., Eig., Anal. *R. Nietzki, W. Geese* 1 505.

$C_6H_2OBr_4$ Tetrabrom-2,3,4,6-phenol, Bild. aus Dibrom-*p*-oxybenzylbromid, Eig., Anal. *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3597.

$C_6H_2O_4N_2$ Dinitroso-2,3-benzochinon-1,4, Bild., Eig., Anal. d. Dioxims *R. Nietzki, W. Geese* 1 506.

$C_6H_2O_4N_4$ Tetranitroso-1,2,3,4-benzol, Bild., Eig., Anal., Reduct., Nitrir. *R. Nietzki, W. Geese* 1 505.

$C_6H_3OCl_3$ Trichlor-2,4,6-phenol, Affinitätsconstante, Verseifungsgeschw. d. Na-Salzes *A. Hantzsch* 3 3070, 3083.

$C_6H_3O_4N$ Nitro-2-benzochinon-1,4 (von Friedländer), Erkenn. als Nitro-2-*m*-nitro-*p*-oxy-anilino-6- od. -3-benzochinon *F. Kehrmann, M. Idzkowska* 1 1066.

$C_6H_3O_6N$ Nitro-2-dioxy-3,6-benzochinon, Darst., Anilinsalz u. Ueberf. dess. in Nitro-2-anilino-oxy-chinonanilid-1,4 *F. Kehrmann, M. Idzkowska* 1 1071.

$C_6H_3O_6N_3$ *symm.* Trinitrobenzol, Addit. von K-Methylat u. K-Cyanid, Verh. gg. KOH *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3142.

$C_6H_3O_7N_3$ *symm.* Trinitrophenol (Pikrinsäure), Condensat. mit Benzoylchlorid *O. Kym* 2 1428; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_6H_3O_8N_3$ Trinitro-resorcin, Bild. aus Di-*tert.*-butyl-resorcin, Eig., Anal. *A. Gurewitsch* 2 2425; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_6H_3NBr_4$ Tetrabrom-2,4,6,*N*-anilin. — Acetyl-, Benzoyl- u. Formyl-Verb., Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3579.

$C_6H_3N_4Cl_3$ Methyl-7-trichlor-2,6,8-purin, Bild. aus Methyl-7-harnsäure, bezw. Methyl-7-oxy-8-dichlor-2.6-purin *E. Fischer* 1 271; Bildd., Eig., Verh. *ders.* 1 487.

Methyl-9-trichlor-2,6,8-purin, Einw. von NH_3 *E. Fischer* 1 267; Bildd., Eig., Verh. *ders.* 1 488.

$C_6H_4ON_2$ Chinondioxim-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3107.

$C_6H_4OCl_2$ Dichlor-2,4-phenol, Affinitätsconstante, Hydrolyse d. Na- u. NH_4-Salzes, Verseifungsgeschw. d. Na-Salzes *A. Hantzsch* 3 3070, 3078.

C_6H_4OHg *o*-Phenylenquecksilberoxyd, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *O. Dimroth* 1 764.

$C_6H_4O_2N_4$ *m*-Nitro-diazobenzolimid, Bild. von Amino-4-nitro-2-phenol u. Amino-2-nitro-4-phenol aus — *F. Kehrmann, M. Idzkowska* 1 1065.

$C_6H_4O_2Br_2$ Dibrom-2,4-resorcin, Bildd., Eig., Anal. *R. Meyer, A. Conzetti* 2 2106.

$C_6H_4O_4N_4$ Dinitroso-2,3-benzochinondioxim-1,4, Bild. Eig., Anal. *R. Nietzki, W. Geese* 1 506.

$C_6H_4O_5N_2$ Dinitro-2,4-phenol, Condensat. mit Benzoylchlorid u. *p*-Nitrobenzoylchlorid *O. Kym* 2 1427, 1431; Bild. aus Acetamid u. Dinitro-2,4-chlorbenzol in Ggw. von Na-Acetat *O. Kym* 3 3540.

$C_6H_4NCl_3$ Trichlor-2,4,6-anilin, Bild. bei d. Einw. von HCl auf Nitrosobenzol *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 218; Darst. d. Formyl-, Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636.

Trichlor-2,4,*N*-anilin. — Acetylverb. Bild., Eig., Umlager. in Trichlor-2,4,6-acetanilid *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636.

$C_6H_4NBr_3$ Tribrom-2,4,6-anilin, Bild. bei d. Einw. von HBr auf Nitrosobenzol, Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 218, 220. — Acetyl-, Benzoyl- u. Formyl-Verb. Bild. aus Dibrom-2,4-phenyl-Acetyl-, Benzoyl- u. Formyl-Stickstoffbromid, Eig., Anal., Bromir. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3578; vgl. auch *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3637.

Tribrom-2,4,*N*-anilin. — Acetyl-, Benozyl- u. Formyl-Verb., Bild., Eig., Umlager. in Tribrom-2,4,6-Acetanilid, -Benzanilid u. -Formanilid *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3578; vgl. auch *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3638.

$C_6H_4N_4Cl_2$ Methyl-7-dichlor-2,6-purin, Bild, Eig., Verh. *E. Fischer* 1 489.

C_6H_5ON Nitroso-benzol, Einw. auf *o*-Amino-phenol *M. Krause* 1 126; Einw. von HCl u. HBr, Tolylsulfinsäure *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 211, 215, 217; Bild. bei d. Oxydat. von Dianilinomethan *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 342 Anm.; Bild. aus Dinatriumphenylhydroxylamin *J. Schmidt* 3 2920; Condensat. mit α-Methyl-phenyl u. α-Diphenyl-Hydrazin *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3558.

C_6H_5OCl *o*-Chlor-phenol, Hydrolyse u. Verseifungsgeschw. d. Na-Salzes *A. Hantzsch* 3 3078.

p-Chlorphenol, Verseifungsgeschw. d. Na-Salzes *A. Hantzsch* 3 3082.

$C_6H_5O_3N$ Chinon-monoxim, s. *p*-Nitrosophenol.

Nitrobenzol, Bild. bei d. Oxydat. von Anilin in Ggw. von Formaldehyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 342; Bild. aus *p*-Nitrophenylhydrazin *E. Hyde* 2 1818; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Einw. von Natrium; Bild. aus Dinatriumphenylhydroxylamin *J. Schmidt* 3 2911, 2918; Ueberf. in *o*-Nitrophenol deh. KOH *A. Wohl* 3 3486.

p-Nitroso-phenol (Chinon-monoxim), Condensat. mit *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2153; Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf alkal. — Lsgg. *W. Borsche* 3 2935; Auffass. als Pseudosäure, elektr. Leitfähigkeit, Verh. gg. NH_3, — Na- u. K-Salz, Darst., Eig., Anal., Leitfähigk. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3105.

Pyridin-α-carbonsäure (Picolinsäure), Bild. aus α,α'-Dimethyl-pyridin, Eig. *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2528.

Pyridin-β-carbonsäure (Nicotinsäure), Bild. aus α-Aethylpyridin, Eig. d. Cu-Salzes *A. Ladenburg* 1 44.

Pyridin-γ-carbonsäure (*i*-Nicotinsäure), Bild. aus γ-Aethyl-pyridin, Eig., Anal. *A. Ladenburg* 1 46.

$C_6H_5O_3N$ *o*-Nitro-phenol, Bild. aus Dinatriumphenylhydroxylamin. Eig., Anal. *J. Schmidt* 3 2918; Affinitätsconstante *A. Hantzsch* 3 3071; Bild. aus Nitrobenzol deh. KOH *A. Wohl* 3 3486.

p-Nitrophenol, Affinitätsconstante, Verseifungsgeschw. d. Na-Salzes *A. Hantzsch* 3 3070, 3083.

$C_6H_5O_3N_3$ *m*-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd. — Nitrat, Bildungsgeschw. von Azofarbstoffen aus — u. Salzen *tert.* Amine *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 367.

p-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd. — Nitrat, Bildungsgeschw. d. Farbstoffes aus — u. salzs. Diäthylanilin *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 369; Einw. auf *o*-, *m*- u. *p*-Dimethylanilinsulfosäure *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1893.

p-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat, Elektr. Leitfähigk. d. K-Salzes, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1710.

p-Nitro-*i*-diazobenzol, Kuppel. mit Benzoylaceton *C. Bülow* 3 2637.

p-Nitrophenyl-nitrosamin, Verh. gg. NH_3, Constitut. *A. Hantzsch* 1 533; Constitut., elektr. Leitfähigk., Verh. bei d. Neutralisat. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1713.

$C_6H_5O_4N_3$ (α-)Dinitro-2,4-anilin, Darst., Reduct. zu Nitro-4-phenylendiamin-1,2, Bild. aus Dinitro-2,4-dibenzylanilin *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 900, 914; Bild. aus Dinitro-2,4-

phenyl-pyridiniumchlorid *L. Spiegel* 3 2836; Bild. aus Acetamid u. Dinitro-2,4-benzol *O. Kym* 3 3539. — Benzoylverb., Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *a*-Phenyl-*m*-amino-benzimidazol *ders.* 2 2178.

$C_6H_5O_5N_3$ Amino-2-dinitro-4,6-phenol (Pikraminsäure), Condensat. mit Benzoylchlorid *O. Kym* 2 1429.

$C_6H_5NCl_2$ Dichlor-2,4-anilin, Bild. aus Nitrosobenzol u. HCl, Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 212, 217, 220; Bild. aus Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon, salzs. *p*-Nitrophenylhydrazin, *p*-Nitrochlorbenzol + Hydrazinsulfat u. $ZnCl_2$ *E. Hyde* 2 1816; Darst. d. Formyl- u. Benzoyl-Verb. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636.

$C_6H_5NBr_2$ Dibrom-2,4-anilin, Bild. bei d. Einw. von HBr auf Nitrosobenzol, Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szalayski* 1 218, 220. — Acetyl-, Benzoyl- u. Formyl-Verb., Bild. aus *p*-Bromphenyl-Acetyl-, -Benzoyl- u. Formyl-Stickstoffbromid, Eig., Anal., Bromir. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3578; vgl. auch *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3637.

Dibrom-4,*N*-anilin. — Acetyl-, Benzoyl- u. Formyl-Verb., Bild., Eig., Umlager. in Dibrom-2,4-Acetanilid, -Benzanilid u. -Formanilid *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3578; vgl. auch *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3637.

$C_6H_5N_2Br_3$ *symm.* Tribrom-phenylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* 1 1085.

$C_6H_5N_4Cl$ Methyl-7-chlor-2-purin, Bildd., Verb. *E. Fischer* 1 489.

Methyl-9-chlor-2(?)-purin, Bild., Verb. *E. Fischer* 1 489.

$C_6H_5N_4J$ Methyl-7-od-2-purin, Bild., Verb. *E. Fischer* 1 489.

$C_6H_5N_5Cl_2$ Methyl-9-amino-6-dichlor-2,8-purin (Methyl-9-dichloradenin), Bild. aus Methyl-9-trichlor-2,6,8-purin, Eig., Anal., Ueberf. in Methyladenin *E. Fischer* 1 267.

Methyl-9-amino-8-dichlor-2,6-purin (?) Bild. aus Methyl-9-trichlor-2,6,8-purin, Eig., Anal. *E. Fischer* 1 268.

$C_6H_6ON_2$ Benzoldiazoniumhydroxyd, Demonstrat. d. Umwandl. von Phenylhydrazin in — *E. Bamberger* 2 1809. — Chlorid, Einw.: auf *α*, *β*-Diacetbernsteinsäureester *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 2881; auf alkal. Nitrosophenollsgg. *W. Borsche* 3 2935; Kuppel. mit *i*-Nitroäthan *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3147.

i-Diazobenzol, Bild. von Benzolazoacetessigester aus —-Natrium *C. Bülow* 1 198.

$C_6H_6ON_4$ Methyl-7-oxy-2-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 477; Bild. aus Desoxyheteroxanthin, Ueberf. in Dimethyl-3,7-oxy-2-purin *J. Tafel* 3 3195 Anm., 3205.

Methyl-7-oxy-6-purin (Methyl-7-hypoxanthin), Bildd., Constitut. *E. Fischer* 1 475.

Methyl-7-oxy-8-purin, Bild. aus d. Verb. $C_{10}H_7ON_6Cl_3$ (aus Methyl-7-oxy-8-dichlor-2,6-purin), Eig., Anal. *E. Fischer* 1 278; Bild., Constitut. *ders.* 1 476.

Methyl-9-oxy-6-purin (Methyl-9-hypoxanthin), Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 476.

Methyl-9-oxy-8-purin, Bild., Eig. *E. Fischer* 1 476.

C_6H_6OHg Phenylquecksilberhydroxyd. — Acetat, Bild., Eig., Trenn. von Phenylendiquecksilberdiacetat *O. Dimroth* 1 759.

$C_6H_6O_2N_2$ Chinondioxim, Leitfähigk., Constitut. — Na-Salz, Leitfähigk., Ueberf. in Chinondioximanhydrid *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3107.

m-Nitranilin, Einw.: auf Dibrom-1,4-pentan *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 851; auf *p*-Nitrobenzylchlorid *C. Paal, C. Benker* 1 1255; Condensat. mit *o*-Oxybenzylalkohol *C. Paal, F. Härtel* 2 2060.

o-Nitranilin, Einw.: auf Dibrom-1,4-pentan *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 852; auf *p*-Nitrobenzylchlorid *C. Paal, C. Benker* 1 1254; auf *o*-Nitrobenzoylchlorid *St. v. Niementowski* 2 1468; Ueberf. in *o*-Nitrodimethylanilin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1902; Condensat. mit Saligenin *C. Paal, F. Härtel* 2 2059.

p-Nitranilin, Einw. auf *p*-Nitrobenzylchlorid *C. Paal, C. Benker* 1 1256; Geschw. d. Diazotir. *A. Hantzsch, M. Schümann* 2 1698; Bild. aus *p*-Nitrophenylhydrazin *E. Hyde* 2 1818; Condensat. mit *o*-Oxybenzylalkohol *C. Paal, F. Härtel* 2 2061.

Phenylnitramin (Diazobenzolsäure). — Verb. mit Zinkäthyl, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 1722.

Phenyl-*i*-nitramin (Nitroso-Phenylhyroxylamin). — Verb. mit Zinkäthyl, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 1722.

$C_6H_6O_2N_4$ Methyl-1-dioxy-2,6-purin (Methyl-1-xanthin), Geschichte d. — *E. Fischer* 1 469; Bild. aus Dimethyl-1,7-xanthin im Organismus d. Kaninchens, quantitat. Bestimm. u. Trenn. von and. Purinbasen *M. Krüger, P. Schmidt* 3 2679; Bild. aus Caffeïn im Organismus d. Kaninchens, Eig., Anal. *M. Krüger* 3 3337.

Methyl-3-dioxy-2,6-purin (Methyl-3-xanthin), Bild., Ueberf. in Theobromin *E. Fischer* 1 469; Bild. aus Caffeïn im Organismus d. Hundes *M. Albanese* 2 2282; Bild. aus Theobromin im Organismus d. Kaninchens u. Hundes, quantitat. Bestimm. u. Trenn. von and.- Purinbasen *M. Krüger, P. Schmidt* 3 2678; Bild. aus Caffeïn im Organismus d. Hundes, Eig., Anal., Trenn. von d. Dimethylxanthinen *M. Krüger* 3 2820.

Methyl-3-dioxy-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Methylir. *E. Fischer, F. Ach* 3 2736.

Methyl-7-dioxy-2,6-purin (Heteroxanthin), Geschichte

d. — *E. Fischer* 1 444, 469; Bild. aus Theobromin im Organismus d. Hundes u. Kaninchens, quantitat. Bestimm. u. Trenn. von and. Purinbasen *M. Krüger, P. Schmidt* 3 2678; Bild. aus Caffeïn im Organismus d. Kaninchens, Eig., Anal. *M. Krüger* 3 3337.

Methyl-7-dioxy-6,8-purin, Bildd., Constitut. *E. Fischer* 1 473.

Methyl-9-dioxy-6,8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer, F. Ach* 1 253; Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 473.

$C_6H_6O_2S$ Benzolsulfinsäure, Darst. *L. Gattermann* 1 1140.

$C_6H_6O_2Hg$ *o*-Oxyphenylquecksilberhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Trenn. von d. *p*-Verb. u. Oxyphenylendiquecksilberdichlorid, Aethylir. in alkal. Lsg., Ueberf. in *o*-Phenylenquecksilberoxyd. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *O. Dimroth* 1 761.

p-Oxyphenylquecksilberhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Trenn. von d. *o*-Verb. u. Oxyphenylendiquecksilberdichlorid. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *O. Dimroth* 1 761.

Phenylendiquecksilberhydroxyd. — Diacetat, Bild. Eig., Anal. *O. Dimroth* 1 760.

$C_6H_6O_3N_2$ Amino-2-nitro-4-phenol-1, Bild. aus *m*-Nitro-diazobenzolimid, Eig. *F. Kehrmann, M. Idzkowska* 1 1066.

Amino-4-nitro-2-phenol-1, Bild. aus *m*-Nitro-diazobenzolimid, Eig., Reduct. zu Diamino-2,4-phenol, Oxydat., Bild. aus Nitro-2-*m*-Nitro-*p*-oxy-anilino-3 (od. -6)-benzochinon-1,4 *F. Kehrmann, M. Idzkowska* 1 1065.

Nitroso-α',γ-dioxypicolin, Bild., Eig., Ueberf. in Trioxypicolin *A. Hess* 2 1985.

$C_5H_6O_3N_4$ Methyl-1-harnsäure, Geschichte d. —, Bildd., Verh. gg. $POCl_3$ *E. Fischer* 1 432; Oxydat. zu β-Methyl-allantoïn *E. Fischer, F. Ach* 3 2747.

Methyl-3-harnsäure, Ueberf. in Dimethyl-3,9-harnsäure *E. Fischer* 1 269; Geschichte d. —, Bildd., Spalt., Ueberf. in Methyl-chlor-xanthin u. Chlor-theobromin *ders.* 1 461; Isom. d. α-, δ- u. ζ- —, Bild. aus Methyl-3-dioxy-2,8-chlor-6-purin *E. Fischer, F. Ach* 3 2721, 2733.

Methyl-7-harnsäure, Verh. gg. $POCl_3$, Ueberf. in Methyl-7-trichlor-2,6,8-purin *E. Fischer* 1 271; Geschichte d. —, Bildd., Spalt., Methylir. *ders.* 1 462; Oxydat. zu β-Methylallantoïn *E. Fischer, F. Ach* 3 2746.

Methyl-9-harnsäure, Geschichte d. —, Bildd., Spalt., Ueberf. in Methyl-9-oxy-8-dichlor-2,6-purin *E. Fischer* 1 461; Oxydat. zu α-Methylallantoïn *E. Fischer, F. Ach* 3 2747.

δ-Methyl-harnsäure, Geschichte d. —, Bildd., Constitut. *E. Fischer* 1 462; Constitut., Bezieh. zur ζ- u. α-Methyl-3-harnsäure. Ueberf. in Methyl-3-chlorxanthin u. Tetra-

	methylharnsäure, K-Salz, Umwandl. in u. Rückbild. aus β-Methylharnsäure, Oxydat. zu α-Methylallantoïn *E. Fischer, F. Ach* **3** 2722, 2741.
	β-Methyl-harnsäure, Darst., Eig., Anal., Salze, Constitut., Verwandl. in Methylalloxan, Methylir., Ueberf. in Methyl-3-dioxy-2,8-chlor-6-purin. Vergl. mit 3-Methylharnsäure, Ueberf. in u. Rückbild. aus letzt., Oxydat. zu α-Methyl-allantoïn *E. Fischer, F. Ach* **3** 2726.
$C_6H_6O_3S$	Benzolsulfosäure. — Chlorid, Einw. auf *asymm.* Alkylphenylhydrazine *E. Bamberger* **2** 1804.
$C_6H_6O_3Hg_2$	Oxyphenylendiquecksilberhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Trenn. von *o*- u. *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *O. Dimroth* **1** 763.
$C_6H_6O_4N_4$	Dichinoyltetroxim, Ueberf. in Tetranitroso-1,2,3,4-benzol u. Dinitroso-2,3-benzochinonoxim-1,4 *R. Nietzki, W. Geese* **1** 505.
$C_6H_6O_5Br_2$	Dibromacet-bernsteinsäure. — Diäthylester, Ueberf. in Aconitsäure *M. Conrad* **1** 1007.
	Säuren $C_6H_6O_5Br_2$, Bild. aus d. Säuren $C_6H_6O_5$ (aus Dehydroschleimsäure), Eig., Anal. *H. B. Hill* **1** 1222.
C_6H_6NCl	N-Chlor-anilin, Umlager. d. Formylverb. in *p*-Chlor-formanilid *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* **3** 3636.
	o-Chlor-anilin, Verh. gg. CS_2 u. $CSCl_2$ *E. Grosch* **1** 1088.
	p-Chlor-anilin, Bild. bei d. Einw. von HCl auf Nitrosobenzol, Eig. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 217; Bild. aus *p*-Nitrophenylhydrazin u. HCl *E. Hyde* **2** 1818; Darst. d. Formylverb. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* **3** 3636.
C_6H_6NBr	N-Brom-anilin. — Acetyl-, Benzoyl- u. Formyl-Verb., Bild., Eig., Anal., Umlager. in *p*-Bromacetanilid, *p*-Brombenzanilid u. *p*-Bromformanilid *F. D. Chattaway, K. Orton* **3** 3577.
	p-Brom-anilin, Bild. bei d. Einw. von HBr auf Nitrosobenzol, Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 218, 220; Geschw. d. Diazotir. *A. Hantzsch, M. Schümann* **2** 1697; Bild. aus *p*-Bromphenyl-Azomethylanilidoxyd u. -Azodiphenylamidoxyd *E. Bamberger, A. Stiegelmann* **3** 3560. — Acetyl-, Benzoyl- u. Formyl-Verb., Bild. aus Phenyl-Acetyl-, -Benzoyl- u. -Formyl-Stickstoffbromid, Bromir. *F. D. Chattaway, K. Orton* **3** 3577.
$C_6H_6N_4S$	Methyl-7-thio-6-purin, Bild. *E. Fischer* **1** 485.
$C_6H_6N_4S_2$	Methyl-7-dithio-2,6-purin, Bild. *E. Fischer* **1** 485.
$C_6H_6N_4S_3$	Methyl-7-trithio-purin, Bild., Eig. *E. Fischer* **1** 485.
$C_6H_7N_5Cl$	Methyl-7-amino-6-chlor-2-purin, Umwandl. in Methyl-7-guanin *E. Fischer* **1** 497.
C_6H_7ON	*m*-Amino-phenol, Gesch., Darst., Eig., Harnstoffderivate,

Einw. von Oxalester, Condensat. mit Phtalsäure- u. Benzoësäure-Anhydrid. — Benzoylverb. (*m*-Oxybenzanilid), Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2112; Condensat.: mit Acetessigester *H. v. Pechmann* 3 3685; *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3696, 3699; mit Mesityloxyd *dies.* 3 3701.

o-Amino-phenol, Condensat. mit Nitrosobenzol *M. Krause* 1 126; Methylir. *J. Pinnow* 2 1405; Condensat. mit *N*-Methyl-phenoxazin-*o*-chinon *E. Diepolder* 3 3519. — *symm.* Diacetylverb., Methylir. *ders.* 3 3525.

p-Amino-phenol, Condensat. mit Hydrochinon *F. Schneider* 1 690; Ueberf. in *p*-Oxy-diphenylharnstoff *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3308.

N-Methyl-α-pyridon, Einw. von PBr_5 u. $POBr_3$ *O. Fischer* 1 1303.

N-Methyl-γ-pyridon, Ueberf. in γ-Chlorpyridin-chlormethylat *O. Fischer, K. Demeler* 1 1308.

Phenylhydroxylamin, Oxydat., Constitut. *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 342; directe Bild. aus Anilin, Ueberf. in Phenylazo-hydroxy-anilid *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1675; Bild. eines Dinatrium- — aus Nitrobenzol, Einw. von Natrium *J. Schmidt* 3 2912, 2919; Bild. bei d. Einw. von Nitrosobenzol auf α-Diphenylhydrazin *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3559. — Dinatriumsalz, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Phenylhydroxylamin, *o*-Nitrophenol, Nitrosobenzol u. Nitrobenzol *J. Schmidt* 3 2912; vgl. auch *A. Wohl* 3 3486.

$C_6H_7ON_3$ *p*-Aminobenzoldiazoniumhydroxyd. — Acetylverb. d. Chlorids, Einw. auf Benzaldehyd- u. Benzoylameisensäure-Phenylhydrazon *E. Wedekind* 2 1919.

Dicyan-acetimidoäther, Bild., Eig., Ueberf. in Cyanoform *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 647.

Nitroso-phenylhydrazin, Einw. von Acetaldehyd-ammoniak *H. Voswinckel* 2 2481.

α-Pyridylharnstoff, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 1 1301.

$C_6H_7ON_5$ Methyl-7-amino-2-oxy-6-purin (Methyl-7-guanin), Bild. aus Methyl-7-oxy-6-chlor-2-purin, Eig. *E. Fischer* 1 480; Bild. aus Methyl-7-amino-6-chlor-2-purin *ders.* 1 497.

$C_6H_7O_2N$ α', γ-Dioxy-picolin, Einw. von N_2O_3 *A. Hess* 2 1985.

$C_6H_7O_2N_3$ *p*-Diazophenylhydroxylamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Verh. gg. Phenylhydrazin u. Alkohol *O. Fischer* 1 247.

Nitro-4-phenylendiamin-1,2, Darst., Condensat. mit Benzaldehyd u. *m*-Nitrobenzaldehyd *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 900.

m-Nitro-phenylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marck-*

wald **1** 1085; Condensat. mit Dinitro-2,4-chlorbenzol *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3280.

o-Nitro-phenylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* **1** 1085: Condensat. mit Dinitro-2,4-chlorbenzol *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3281.

p-Nitro-phenylhydrazin, Nachweis u. Abscheid. von Aldehyden u. Ketonen dch. — *E. Bamberger* **2** 1806: Bild., Eig., Anal. d. Pikrats, d. β-Formyl-, β-Acetyl-, Triacetyl- u. β-Benzoylverb., Methylir. d. Acetylverb., Semicarbazid, Condensat. mit Aldehyden u. Ketonen, Verh. d. Chlorhydrats beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ u. HCl *E. Hyde* **2** 1810; Einw. auf Senföle *W. Marckwald* **1** 1084; Condensat. mit Dinitro-2,4-chlorbenzol *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3277.

$C_6H_7O_2N_5$ Methyl-3-amino-6-dioxy-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer, F. Ach* **3** 2738.

Methyl-7-amino-6-dioxy-2,8-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* **1** 483.

Methyl-7-amino-8-dioxy-2,6-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* **1** 483.

Methyl-9-amino-2-dioxy-6,8-purin, Bild., Eig., Entsteh. von Guanidin aus — *E. Fischer, F. Ach* **1** 252.

$C_6H_7O_3N$ α', γ, β (od. β')-Trioxy-picolin, Bild., Eig., Anal. *A. Hess* **2** 1986.

C_6H_7NS *o*-Amino-thiophenol, Einw. von Pikrylchlorid *F. Kehrmann* **3** 2605.

$C_6H_7N_2Cl$ *m*-Chlor-phenylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* **1** 1085.

o-Chlor-phenylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* **1** 1085.

p-Chlor-phenylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* **1** 1084.

$C_6H_7N_2Br$ *m*-Brom-phenylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* **1** 1085.

p-Brom-phenylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* **1** 1084; Nachweis von Glucoronsäure dch. — *C. Neuberg* **2** 2395.

$C_6H_7N_6Cl$ Methyl-7-hydrazino-chlor-purin, Bild. *E. Fischer* **1** 484.

$C_6H_8ON_2$ Diamino-2,4-phenol-1, Bild. aus Amino-4-nitro-2-phenol *F. Kehrmann, M. Idzkowska* **1** 1066.

Dimethyl-4,6-pyrimidon (Acetylaceton-harnstoff), Ueberf. in Dimethyl-4,6-pyrimidin *S. Gabriel, J. Colman* **2** 1532 Anm.

C_6H_9ON Pyridin-N-methylhydroxyd, Verh. gg. KOH, elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3116.

$C_6H_9O_2N$ Dimethyl-4,4-keto-3-pyrrolidon-5. Bild., Eig., Anal., Oxim, Phenylhydrazon, Ueberf. in Amino-Dimethylaceton *M. Conrad, K. Hock* **1** 1200.

$C_6H_9O_3Br$ α-Dimethyl-γ-brom-acetessigsäure. — Methylester, Ueberf. in α-Dimethyl-γ-cyan-acetessigester *M. Conrad, R. Gast* 1 137; Einw.: von NH_3 u. Aminen *M. Conrad, K. Hock* 1 1200; von o-Phenylendiamin *dies.* 1 1209.

$C_6H_9O_4N_3$ Säure $C_6H_9O_4N_3$ (aus Trinitro-anhydrodiacetonharnstoff), Bild., Eig., Anal., Ba-Salz *W. Traube, H. Lorenz* 3 3162.

$C_6H_9O_5Cl$ β-Oxy-γ-chlor-propyl-malonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Diamids *W. Traube, E. Lehmann* 1 721.

$C_6H_{10}ON_2$ Methyl-äthyl-imidazolon, Bild. aus Aminodiäthylketon, Eig., Anal. *E. Jänecke* 1 1098.

i-Propyl-4-imidazolon, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* 1 1202.

$C_6H_{10}O_2N_2$ Dimethyl-4,4-keto-3-pyrrolidon-5-oxim-3, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* 1 1201.

Mesitylnitrimin, Bild. Eig., Anal., Ueberf. in eine Verb. $C_6H_{10}ON_2Cl_2$ *C. Harries, R. Gley* 1 1337.

$C_6H_{10}O_2S$ γ-Thioäthyl-*i*-crotonsäure, Bild. aus Acetessigestermercaptol, Eig., Anal., Salze, Aethylester *Th. Posner* 3 2806.

$C_6H_{10}O_2S_2$ Diäthylendisulfidthetin, Bild., Eig., Anal., Salze u. Doppelsalze, Einw. von Alkalien, Platinchlorid, Platinaten u. Platiniten, Ueberf. in Oxydiäthylendisulfidthetin *D. Strömholm* 3 2898.

Vinylthioäthylen-thioglykolsäure (Sulfurancarbonsäure), Bild., Eig., Anal. von Salzen *D. Strömholm* 3 2905.

$C_6H_{10}O_3N_2$ Triacetyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. *R. Stollé* 1 796; Ueberf. in α,α'-Dimethyl-Furodiazol u. -Pyrrodiazol *ders.* 1 797.

$C_6H_{10}O_3S_2$ Oxydiäthylendisulfidthetin, Bild., Eig., Anal., Salze u. Doppelsalze *D. Strömholm* 3 2908.

$C_6H_{10}N_2S$ Methyl-äthyl-imidazolylmercaptan, Bild. aus Aminodiäthylketon, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-äthyl-imidazol, Constitut. *E. Jänecke* 1 1096.

$C_6H_{10}N_5Cl$ Cyanur-methylamino-äthylamino-chlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-äthyl-melamin *O. Diels* 1 701.

$C_6H_{11}ON$ ε-Aminocapronsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. d. Au-Salzes, physiolog. Wirk. (W. Sternberg) *S. Gabriel, Th. A. Maass* 1 1270.

N-Formyl-piperidin, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Cu- u. Ag-Salze, sowie H_2O_2 *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2518.

$C_6H_{11}O_2Cl$ Chlorameisensäure-*i*-amylester, Einw. auf Phenol in Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meisel* 2 2423.

$C_6H_{11}O_2Br$ γ-Brom-*i*-capronsäure. — Aethylester, Condensat. mit Cyanessigester, Acetessigester u. Methylmalonsäureester *W. A. Noyes* 2 2289.

$C_6H_{11}O_6N_3$ Methyl-2-trinitro-2,3,3-pentan, Bild., Eig. *W. Markownikoff* 2 1443.

$C_6H_{11}NS_2$ β-Methyl-α-äthyl-μ-mercapto-thiazolin, Bild., Eig., Anal. *E. Jänecke* 1 1103.

$C_6H_{12}ON_2$ Verb. $C_6H_{12}ON_2$, Bild. aus Benzaldehydcyanhydrin, Eig., Anal., Brom- u. Nitro-Derivat *S. Minovici* 2 2206.

$C_6H_{12}O_3S_2$ Diäthylendisulfidthetinhydroxyd, Bild. von Estern, Salzen u. Doppelsalzen d. — *D. Strömholm* 3 2899. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Salze *ders.* 3 2900. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Platinchlorid, Platinaten u. Platiniten *ders.* 3 2901, 2906. — Fluorid, Bild., Eig., Anal. *ders.* 3 2904. — Jodid, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *ders.* 3 2902. — Nitrat, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *ders.* 3 2903. — Pikrat, Bild., Eig., Anal. *ders.* 3 2904. — Sulfat, Bild., Eig., Anal., Salze *ders.* 3 2902.

$C_6H_{12}O_4S$ Methyl-2-pentanon-4-sulfosäure-2, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes, Regenerir. von Mesityloxyd aus — *C. Harries* 1 1327.

$C_6H_{12}O_4S_2$ Aethyl-2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1383.

Dimethyl-2,2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1385.

Hexamethylen-1,5-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1390.

Oxydiäthylendisulfidthetinhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen u. Doppelsalzen *D. Strömholm* 3 2909. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Ag_2O u. Brom *ders.* 3 2909. — Chlorid, Bild. von Doppelsalzen d. — *ders.* 3 2909.

$C_6H_{12}N_2S$ Methyl-Pyrrolidin-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *J. Schlinck* 1 955.

Piperidinthioharnstoff, Bild., Eig. *O. Wallach* 2 1874.

$C_6H_{13}ON$ Diacetonamin, Harnstoff- u. Thioharnstoff-Derivate aus —, Einw. von Senfölen *W. Traube, H. Lorenz* 3 3156; Harnstoff- u. Guanidin-Derivate aus — *W. Traube, M. Schall* 3 3174.

N-Dimethylamino-äthanol-vinyläther, Bild., Eig., Anal., Salze, Jodmethylat *L. Knorr, H. Matthes* 1 738.

$C_6H_{13}O_2N$ Aethoxy-3-morpholin, Bild., Eig. *L. Knorr* 1 729.

ε-Amino-capronsäure, Bild., Eig., Anal., Bromhydrat, Ueberf. in d. Anhydrid *S. Gabriel, Th. Maass* 1 1269.

a-tert.-Butyl-nitroäthan (Trimethyl-α-nitroäthylmethan), Bild., Eig., Anal., Reduct. *W. Markownikoff* 2 1446, 1448.

Leucin. — Monobenzoylprod. d. racem. —, Bild., Eig. *E. Fischer* 2 2454 Anm.

$C_6H_{13}O_2Cl$ Chloracetal, Einw. von Aminen *L. Knorr* 1 729.

$C_6H_{13}O_5N$ Glucosamin, Bild. aus d. Zoogloëamasse d. Sorbose-Bacteriums, Anal. d. Chlorhydrats *O. Emmerling* **1** 542.

$C_6H_{14}ON_2$ Nitroso-Aethyl-*i*-butyl-amin, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* **1** 562.

$C_6H_{14}O_2N_2$ α,ε-Diamino-capronsäure (Lysin), Abbau z. α,ε-Diaminopentan, Constitut. *A. Ellinger* **3** 3542.

$C_6H_{14}O_2N_4$ α-Amino-δ-guanidyl-valeriansäure (Arginin), Constitut., Bild. aus Ornithin, Eig., Anal. *E. Schulze, E. Winterstein* **3** 3191.

$C_6H_{14}O_4S_2$ Aethylidendisulfon, Bild. aus Brenztraubensäureesterdisulfon, Eig., Anal., Bromir. *Th. Posner* **3** 2804.

$C_6H_{14}O_7S_2$ Methyl-2-pentanol-4-disulfosäure-2,4, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *C. Harries* **1** 1328.

$C_6H_{15}ON$ Triäthylaminoxyd, Bild., Eig. *A. Lachman* **1** 27; vgl. auch *A. Hantzsch* **2** 1722.

$C_6H_{15}O_2N$ Amino-acetal, Einw. von Aethylenoxyd *L. Knorr* **1** 729.

N-Dimethyl-morpholiniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Aufspalt. *L. Knorr, H. Matthes* **1** 738.

$C_6H_{15}O_7B$ Borsäure-diglycerinester, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes *A. Wohl, C. Neubery* **3** 3491.

6 IV

$C_6H_2O_6N_3Cl$ Trinitro-2,4,6-chlorbenzol (Pikrylchlorid), Einw. von *o*-Amino-Phenol u. -Thiophenol, sowie Phenyl-*o*-phenylendiamin *F. Kehrmann* **3** 2603.

$C_6H_3O_4N_2Cl$ Dinitro-2,4-chlorbenzol, Einw.: auf Pyridin *E. Vongerichten* **3** 2571; *L. Spiegel* **3** 2834; auf Amidoxime *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2687; Condensat. mit Phenylhydrazin, *p*-, *m*- u. *o*-Nitrophenylhydrazin *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3275; Einw.: auf K-Thiobenzoat u. K-*p*-Nitrothiobenzoat *O. Kym* **3** 3532; auf K-Benzoat u. Acetamid *ders.* **3** 3539.

$C_6H_3O_5N_2Cl$ Dinitro-2,6-chlor-4-phenol, Bild.: aus Chlor-4-phenetol, Eig., Anal. *F. Reverdin, F. Düring* **1** 153; aus *p*-Chloranisol, Eig. *F. Reverdin, F. Eckhard* **3** 2623.

$C_6H_3O_5N_2Br$ Dinitro-4,6-brom-2-phenol, Bild. beim Nitriren von Brom-4-anisol u. Brom-4-phenetol, Eig. *F. Reverdin, F. Düring* **1** 161 Anm.

C_6H_4ONBr *p*-Nitroso-brom-benzol, Einw. auf *asymm.* Methylphenyl- u. Diphenyl-Hydrazin *E. Bamberger, A. Stiegelmann* **3** 3559.

$C_6H_4ON_4Cl_2$ Methyl-7-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild. aus Methyl-7-harnsäure, Ueberf. in Methyl-7-trichlor-2,6,8-purin u. eine Verb. $C_{10}H_7ON_6Cl_3$ *E. Fischer* **1** 271; Bildd., Verh. *ders.* **1** 490, 498.

Methyl-9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild. aus Dimethyl-3,9-harnsäure, Eig., Ueberf. in Dimethyl-7,9-oxy-8-dichlor-2,6-purin *E. Fischer* **1** 270; Bildd., Eig., Verh. *ders.* **1** 490.

$C_6H_4O_2NCl$ *p*-Nitro-chlor-benzol, Verh. beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat u. $ZnCl_2$ *E. Hyde* **2** 1817.

$C_6H_4O_3N_2S$ Diazobenzolsulfosäure, s. $C_6H_6O_4N_2S$.

$C_6H_6ON_2Br$ *p*-Brombenzoldiazohydrat, Oxydat. der *n*- u. *i*-Salze zu *p*-Bromdiazobenzolsäure *A. Hantzsch, M. Schümann* **2** 1720.

p-Brom-*anti*-Diazobenzolhydrat, Elektr. Leitfähigk. d. K-Salzes, Constitut. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* **2** 1711.

p-Brom-phenylnitrosamin, Constitut., elektr. Leitfähigk., Verh. bei d. Neutralisat. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* **2** 1711.

$C_6H_5O_2N_2Br$ *p*-Brom-diazobenzolsäure, Bild. aus *n*- u. *i*-*p*-Brombenzoldiazohydrat *A. Hantzsch, M. Schümann* **2** 1720.

$C_6H_5O_2N_4Cl$ Methyl-3-dioxy-2,6-chlor-8-purin (Methyl-3-chlorxanthin), Bild. aus Methyl-3-dioxy-2,8-chlor-6-purin u. δ-Methyl-3-harnsäure, Eig., Anal. *E. Fischer, F. Ach* **3** 2740.

Methyl-3-dioxy-2,8-chlor-6-purin, Bild. aus ζ-Methylharnsäure, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-3-(ζ- + δ-)-harnsäure, Methyl-3-dioxy-2,8-purin, Methyl-3-amino-6-dioxy-2,8-purin u. Methyl-3-chlor-8-xanthin, Methylir. *E. Fischer, F. Ach* **3** 2733.

Methyl-9-dioxy-6,8-chlor-2-purin, Bild. aus Methyl-9-amino-6-oxy-8-chlor-2-purin, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-9-amino-2-dioxy-6,8-purin u. Methyl-9-dioxy-6,8-purin, Methylir., Einw. von Formaldehyd *E. Fischer, F. Ach* **1** 251.

$C_6H_5O_2SCl$ *p*-Chlor-benzolsulfinsäure, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1142.

$C_6H_5O_2SBr$ *p*-Brom-benzolsulfinsäure, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1142.

C_6H_6ONCl *p*-Chlor-phenylhydroxylamin, Bild., Eig., Umwandll. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 212, 217.

Phenylchlorhydroxylamin, Bild. bei d. Einw. von HCl auf Nitrosobenzol, Eig., Umwandll. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 212.

C_6H_6ONBr *p*-Brom-phenylhydroxylamin, Bild. bei der Einw.: von HBr auf Nitrosobenzol *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 218, 220; von *p*-Bromnitrosobenzol auf α-Diphenylhydrazin *E. Bamberger, A. Stiegelmann* **3** 3560.

$C_6H_6ON_3Cl$ Methyl-9-amino-6-oxy-8-chlor-2-purin, Ueberf. in Methyl-9-dioxy-6,8-chlor-2-purin *E. Fischer, F. Ach* **1** 251.

$C_6H_6O_4N_2S$ Diazobenzolsulfosäure (Diazosulfanilsäure), Bildungsgeschw. d. Azofarbstoffe aus Dimethylanilin u. — od. Benzoldiazoniumsalzen in Ggw. versch. Säuren, Löslichk. in Wasser, verdd. Säuren u. Salzlsgg. bei 20° u. 25° *H.*

Goldschmidt, E. Bürkle 1 356, 372; Constitut., elektr. Leitfähigk. d. K-Salzes, Verh. bei d. Titrat. *A. Hantzsch, M. Schümann, A. Engler* 2 1715.

C_6H_8ONCl γ-Chlorpyridin-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild. aus N-Methyl-γ-pyridon, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in γ-Chlorpyridin u. γ-Anilinopyridin-chlormethylat *O. Fischer, K. Demeler* 1 1308.

C_6H_8ONJ α-Jodpyridin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild. aus α-Chlorpyridin, Eig., Anal., Einw. von Anilin *O. Fischer* 1 1300.

$C_6H_{10}ON_2Cl_2$ Verb. $C_6H_{10}ON_2Cl_2$, Bild. aus Mesityluitrimin, Eig., Anal., Constitut. *C. Harries, R. Gley* 1 1337.

$C_6H_{10}O_4Br_2S_2$ Oxydiäthylendisulfid-dibromthetinhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Ueberf. in Oxydiäthylendisulfid-dibrommethylsulfinbromid *D. Strömholm* 3 2909.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol. Einw.: von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 432; von Hg-Acetat *O. Dimroth* 1 761; Ueberf.: in Diäthyl 3,5-toluol *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1125; in *p*-Aceto-toluol *A. Klages, G. Lickroth* 2 1557; Bild. aus *o*-Acetotoluol *dies.* 2 1562; Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821; Löslichk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

C_7H_{14} Heptamethylen, Verh. gg. Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* 2 1444.

Hexahydrotoluol (Methyl-*cyclo*-hexan, Methyl-Hexanaphten), Verh. gg. Salpetersäure u. Nitroschwefelsäure *W. Markownikoff* 2 1445; Bild. aus Chlor-hexamethylen u. Zinkmethyl, Eig., Anal., Einw. von Brom *N. Kursanoff* 3 2973.

7 II

$C_7H_3Br_5$ Pentabromtoluol, Bild. aus Methyl-*cyclo*-hexan; Eig. *N. Kursanoff* 3 2973.

$C_7H_4N_4$ Indazoltriazolen, Darst., Eig., Anal., Constitut., Salze, Verh. gg. aromat. Amine u. Phenole, KOH, Wasser, HCl, HJ, HBr, Alkohol *E. Bamberger* 2 1773, 1779.

C_7H_5N Benzonitril, Bild. aus Benzol, Knallquecksilber u. $AlCl_3$ *R. Scholl* 3 3495.

Phenylcarbylamin, Einw. von Thioessigsäure u. Dichloressigsäure *Br. Pawlewski* 2 1425.

C_7H_6O Benzaldehyd, Bild. bei d. elektrolyt. Reduct. d. Benzamids *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 71; Condensat. mit Resacetophenon-monoäthyläther u. Paeonol *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 309; Condensat. mit Chinacetophenon-Monoäthyl- u. Diäthyl-Aether *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 329; Bild. aus Toluol bei d. Einw. von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 433; Einw.: auf Hydrazinsulfo-

säure *R. Stolle* 1 799; auf Nitro-4-phenylendiamin-1,2 *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 900; Bild. aus Dibenzyl u. CrO_2Cl_2, Anal. d. Phenylhydrazons *M. Weiler* 1 1055; Condensat.: mit Nitromethan *J. Thiele* 1 1293; mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1383; mit Brenztraubensäure *E. Erlenmeyer jun.* 2 1450; *p*-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* 2 1813; Condensat. von *p*- u. *m*-Oxyacetophenon mit — *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1924; Einw. auf *m*-Toluylen- u. *m*-Phenylen-Diamin *R. Meyer, R. Gross* 2 2357. 2365; Bild. bei d. Einw. von Knallquecksilber u. $AlCl_3$ auf Benzol *R. Scholl* 3 3495; Condensat. mit *a*- u. *y*-Methyl-chinolin *W. Königs* 3 3602. — Oxim (Benzaldoxim). Bild. von *syn*- — aus Benzol, Knallquecksilber u. $AlCl_3$. Eig., Anal. *R. Scholl* 3 3497. — Phenylhydrazon, Einw. von *p*-Acetaminobenzoldiazoniumchlorid *E. Wedekind* 2 1919.

$C_7H_6O_2$ Benzoësäure, Bild. aus Toluol bei d. Einw. von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 433; Einw. d. Ag-Salzes auf *m*- u. *p*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid *A. Werner, W. Skiba* 2 1663; Condensat. mit Di-*p*-tolylamin *R. Meyer, R. Gross* 2 2362; Einw. von Dinitro-2,4-chlorbenzol auf d. K-Salz *O. Kym* 3 3539. — Aethylester, Condensat. mit Phloracetophenontrimethyläther *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2448. — Amid (Benzamid), Elektrolyt. Reduct. zu Benzylamin *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 71; Bild. bei d. Einw. von Knallquecksilber u. $AlCl_3$ auf Benzol *R. Scholl* 3 3495, 3501. — Anilid (Benzanild), Bild. aus Benzoësäureanhydrid u. Anilin, Eig., Anal., *m*-Oxyderivat *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2123; Bild. aus d. Einw.-Prod. von Benzoylchlorid auf Benzylidenanilin, Eig., Anal. *K. Garzarolli-Thurnlackh* 2 2279; Einw. von HBrO *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3580; Einw. von HClO *F. D. Chattaway, K. Orton. W. Hartley* 3 3636. — Chlorid (Benzoylchlorid), Condensat. mit Nitrophenolen *O. Kym* 2 1427; Verwend. z. Nachweis von Hydroxylamin *E. Bamberger* 2 1805.

m-Oxy-benzaldehyd, Substitutionsprodd. *M. Krause* 1 122.

Salicylaldehyd, Farbreact. mit Methylheptenon *E. u. H. Erdmann* 1 1218 Anm.; Condensat. mit *a*-Methyl-phenyl-, *a*-Diphenyl- u. *a*-Methyl-*p*-tolyl-Hydrazin *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3061.

o-Toluchinon, Leitfähigk. d. Monooxims *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3108.

$C_7H_6O_3$ Dioxy-2.4-benzaldehyd (Resorcylaldehyd), Darst., Eig., Aldimid *L. Gattermann, M. Koebner* 1 278. — Oxim, Bild. aus Resorcin u. Knallquecksilber mittels HCl *R. Scholl* 3 3496.

p-Oxy-benzoësäure, Ueberf. in d. Aethylester u. d. Amid, Reduct. d. letzt. zum *p*-Oxybenzylalkohol *K. Auwers, S. Dücke* 3 3374.

Phloroglucin-monomethylenäther (Formaldehyd-phloroglucid), Bild., Eig, Anal., mögl. Ident. d. Verb. $C_{13}H_{12}O_6$ von Councler mit — *G. A. H. Clowes*, *B. Tollens* 3 2842.

Salicylsäure, Azofarbstoffe aus — u. substituirt. Phenetolen *F. Reverdin*, *F. Düring* 1 164: $FeCl_3$-React. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2865; Schmp. d. Acetylverb., sowie d. Methyl- u. Phenyl-Esters ders. *H. Erdmann* 3 3572.

$C_7H_6O_4$ Dioxy-2,4-benzoësäure (β-Resorcylsäure) Ueberf. in α-Resodicarbonsäure *G. Errera* 3 2797.

Trioxy-2,3,4-benzaldehyd (Pyrogallolaldehyd), Bild. aus Pyrogallol mittels CHN, Aldimid, Phenylhydrazon *L. Gattermann*, *M. Koebner* 1 281: Constitut., Ueberf. in Diacetyl-daphnetin *dies.* 1 287.

Trioxy-2,4,5-benzaldehyd (Oxyhydrochinonaldehyd), Bild., Eig., Anal., Aldimid. Phenylhydrazon *L. Gattermann*, *M. Koebner* 1 282; Constitut., Ueberf. in Diacetyl-äsculetin *dies.* 1 288: Ident. d. Trimethyläthers mit Asarylaldehyd *L. Gattermann*, *F. Eggers* 1 289.

Trioxy-2,4,6-benzaldehyd (Phloroglucinaldehyd), Bild., Eig., Anal., Aldimid *L. Gattermann M. Koebner* 1 280.

$C_7H_6O_5$ Phloroglucincarbonsäure. — Methylester, Darst., Eig., Anal. *J. Herzig*, *F. Wenzel* 3 3541.

$C_7H_6O_4$ Dicarboxyglutaconsäure. — Tetraäthylester, Einw. auf Dibromindon *C. Liebermann* 1 925.

$C_7H_6N_2$ Indazol, Bild. aus Indazoltriazolen, Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1776, 1786, 1790. 1793.

Phenyl-cyanamid, Eig., Anal. d. K-Salzes *A. Hantzsch*, *G. Oswald* 1 650: Ueberf. in Aethyl-*i*-phenyl-harnstoff *J. Stieglitz*, *R. H. Mc Kee* 2 1495.

$C_7H_7N_3$ *Iz*-Amino-indazol, Einw. von salpetrig. Säure *E. Bamberger* 2 1773, 1779.

C_7H_7Cl *m*-Chlor-toluol, Bild. aus Chlor-3-tetrahydrotoluol, bezw. aus Methyl-*cyclo*-hexanon *A. Klages* 3 2569.

C_7H_7Br Benzylbromid, Einw. auf Methyl-allylanilin *E. Wedekind* 3 3562.

p-Brom-toluol, Einw. von Natrium *M. Weiler* 1 1056.

C_7H_7J Benzyljodid, Addit. an Methyl-allyl-anilin u. Piperinoessigsäureester *E. Wedekind* 1 525.

C_7H_8O Anisol, Bild. aus *p*-Aceto- u. *p*-Propionyl-Anisol, Rückverwandl. in dies. *A. Klages*, *G. Lickroth* 2 1559.

Benzylalkohol, Bild. bei d. elektrolyt. Reduct. d. Benzamids *T. B. Baillie*, *J. Tafel* 1 71; Vork. von — u. Benzylacetat im Jasminblüthenöl, Sdp., Verseif., d. Acetats, Trenn. von Phenylglykol-methylenäther *A. Hesse*, *F. Müller* 1 567, 765; Verh. gg. $KMnO_4$, quantitat. Bestimm. von — u. Benzylacetat neben einand. u. im Gemenge mit Linalool u. Linalylacetat, sowie im äther. Jasminblüthenöl *dies.* 1 771; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

m-Kresol. Bild. aus Pulegon u. Methyl-*cyclo*-hexanon, Tribrom- u. Nitroso-Derivat *A. Kluges* 3 2565; Ueberf. in Tetrabrom- — *K. Auwers, H. Barrows* 3 3042; Kuppel. mit Diazoniumsalzen *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3098.

o-Kresol, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Ueberf. in Tetrabrom-*o*-kresol u. Tetrabrom-*o*-oxybenzylbromid *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3595.

p-Kresol, Einw. von —-Natrium auf γ-Chlorbutyronitril *J. Schlinck* 1 949.

$C_7H_8O_2$ Orcin, Ueberf. in Orcylaldehyd mittels HCN *L. Gattermann, M. Koebner* 1 279; Bild., Eig., Anal. d. NH_4-Salzes *A. Hantzsch* 3 3076.

m-Oxy-benzylalkohol, Einw. von Brom, Darst. *K. Auwers, W. Richter* 3 3381.

o-Oxy-benzylalkohol (Saligenin), Condensat. mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitranilin *C. Paal, F. Härtel* 2 2059.

p-Oxy-benzylalkohol, Einw. von Brom, Darst. aus *p*-Oxybenzoësäureamid, Schmp. *K. Auwers, S. Dücke* 3 3373.

$C_7H_8O_3$ Dimethyl-2,4-furfuran-carbonsäure-3, Bild. aus Methyl-2-furfuran-essig-4-carbonsäure-3, Eig. *F. Feist, W. Molz* 2 1767.

$C_7H_8O_6$ β,γ-Dicarboxy-valerolactonsäure, Bild. aus Terebinsäure u. Pimelinsäure, Eig., Anal., Diäthylester, Ueberf. in Pyrocinchonsäure-anhydrid *J. Bredt, J. Kershaw* 3 3602.

$C_7H_8O_7$ Methylen-zuckersäurelacton, Quantitat. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2847.

$C_7H_9N_3$ Benzamidin, Einw. auf Mesityloxyd u. Phoron *W. Traube, R. Schwarz* 3 3169.

C_7H_8S Benzylmercaptan, Condensat. mit Phenylsenföl *E. Fromm, M. Bloch* 2 2213; Einw. auf Acetonylphtalimid *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2761.

o-Thiokresol, Einw. auf Fluoresceinchlorid *L. Gattermann* 1 1129.

C_7H_9N α-Aethyl-pyridin, Bild. bei der Einw. von Aethylenjodid auf Pyridin, Trenn. von γ-Aethylpyridin, Eig., Anal., Salze, Oxydat. zu Picolinsäure. Reduct. zu α-Aethylpiperidin *A. Ladenburg* 1 44.

β-Aethyl-pyridin, Bild. bei d. Einw. von Aethylenjodid auf Pyridin, Trenn. von α-Aethyl-pyridin, Eig., Anal., Salze, Oxydat. zu *i*-Nicotinsäure *A. Ladenburg* 1 45.

Benzylamin, Bild. bei der elektrolyt. Reduct. d. Benzamids, Anal. d. Chlorhydrats *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 71; Einw. von Allylamin, Aethyl- u. *n*-Propyl-Alkohol auf d. Nitrosoacetylverb. *C. Paal, H. Apitzsch* 1 79; Einw. auf Brom-2- u. Dibrom-2,3-Naphtochinon-1,4 *C. Liebermann, S. Schlossberg* 2 2102; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

α,α'-Dimethyl-pyridin, Einw. von Na *F. Huth* 2 2209; Isolir. aus techn. β-Picolin, Eig., Anal., Salze, Oxydat., Reduct. *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2526.

Methylanilin, Einw: von Allylbromid *E. Wedekind* 1 524; auf Auramin *C. Grübe* 2 1683; von Bromcyan *O. Wallach* 2 1873; Bild.: bei d. Diazotir. von *o*-Amino-dimethylanilin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1904; aus Phenyl- u. *p*-Bromphenyl-Azomethylanilidoxyd *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3579. — Acetylverb. s. u. $C_9H_{11}ON$, Methylacetanilid.

o-Toluidin, Einw. auf Dibrom-1,4-pentan *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 851; Oxydat. zu *o*-Tolylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1677; Einw. von Trimethylenbromid *M. Scholtz* 2 2252. — Acetylverb. Elektrolyt. Reduct. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 73.

p-Toluidin, Bild. bei d. Einw. von HCl auf *p*-Nitrosotoluol, Eig., Anal. d. Benzoylverb. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 218, 220; Einw.: auf Dibrom-1,4-pentan *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 851; auf Brom-2-naphtochinon-1,4-malonester-3 *C. Liebermann* 1 920; Methylir. *J. Pinnow* 2 1407; Krystallisat. d. Chlorhydrats aus wss. Lsg. *F. Krafft* 2 1601, 1607; Oxydat. zu *p*-Tolylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1677; Geschw. d. Diazotir. *A. Hantzsch, M. Schümann* 2 1698; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_7H_{10}O$ Methyl-1-Δ^6-*cyclo*-hexenon-5, Verh. gg. conc. KOH *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 425; Reduct. zum Dimethyldiketo-dihexahydrodiphenyl *C. Harries, F. Kaiser* 1 1322.

$C_7H_{10}O_4$ Aethoxymethylen-acetessigsäure. — Aethylester, Einw. auf Acetondicarbonsäureester *G. Errera* 3 2776.

α,α-Dimethylglutaconsäure, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Dimethyl-malonsäure, Verh. gg. N_2O_3 *F. Henrich* 1 670.

α-Dimethyl-γ-oxy-glutarsäurelacton, Bild., Eig., Anal., Ba-Salz *M. Conrad, R. Gast* 1 144.

Terebinsäure, Bild. aus *cis-trans-* u. *d-cis-trans*-Pinolglykol *G. Wagner, K. Stawinski* 2 2067 Anm., 2072; Oxydat. zu β,γ-Dicarboxyvalerolactonsäure *J. Bredt, J. Kershaw* 3 3662.

$C_7H_{10}O_5$ α-Dimethyl-β,γ-dioxy-glutarsäure-monolacton, Bild. aus α-Dimethyl-γ-cyan-acetessigester, Eig., Anal., Ident. mit d. α-Dimethyl-β-oxy-glutaconsäure von Lawrence, Verh. gg. $Ba(OH)_2$, Salze, Acetylverb., Ueberf. in α-Dimethyl-γ-oxy-glutarsäurelacton *M. Conrad, R. Gast* 1 141.

α-Dimethyl-β-oxy-glutaconsäure (von Lawrence) Erkenn. als α-Dimethyl-β,γ-dioxy-glutarsäuremonolacton *M. Conrad, R. Gast* 1 141.

Methylen-rhamnonsäurelacton, Quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. A. H. Clowes, B. Tollens* 3 2846.

$C_7H_{10}O_6$ Dimethylen-xylonsäure, Quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. A. H. Clowes, B. Tollens* 3 2847.

Methylen-mannonsäurelacton, Quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2847.

$C_7H_{10}N_2$ *o*-Amino-methylanilin Ueberf. in *N*-Methyl-benzimidazolon *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2190.

asymm. Methyl-phenyl-hydrazin, Benzolsulfonir. *E. Bamberger* 2 1804; Condensat. mit *p*-, *m*-, *o*-Nitrobenzaldehyd u. Salicylaldehyd *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3060; Einw. von Nitrosobenzol u. *p*-Bromnitrosobenzol *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3558.

m,p-Toluylendiamin, Bild. aus *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid *St. v. Niementowski* 2 1468; Condensat. mit Benzaldehyd *R. Meyer, R. Gross* 2 2357.

o-Tolylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* 1 1085; Krystallisat. d. Chlorhydrats aus wss. Lsg. *F. Krafft* 2 1602, 1607.

p-Tolylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* 1 1084; Krystallisat. d. Chlorhydrats aus wss. Lsg. *F. Krafft* 2 1601, 1607.

$C_7H_{11}Cl$ Chlor-3-tetrahydrotoluol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *m*-Chlor-toluol *A. Klages* 3 2568.

$C_7H_{12}O$ Anhydrid d. *δ*-Aceto-amylalkohols (Methyl-aceto-butylalkohol-anhydrid). Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Alkohol *A. Sachs* 1 61.

Methyl-*cyclo*-hexanon, Bild. u. Darst. aus Pulegon, Abbau zu *m*-Kresol u. Dichlor-3,3-hexahydrotoluol *A. Klages* 3 2564, 2567; Gesch. d. —, Darst., Verh. gg. Säuren, Eig. (Sdp.), Ueberf. in *β*-Methyl-adipinsäure u. *β*-Methyl-pentanon, Einw. von Brom u. PCl_5 *O. Wallach* 3 3338; Bild. aus Pulegonhydrobromid, Anal. d. Semicarbazons *C. Harries, G. Röder* 3 3368.

$C_7H_{12}O_3$ *i*-Propyl-acetessigsäure. — Aethylester, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_7H_{12}O_4$ *i*-Butylmalonsäure. — Diäthylester, Vol. von Gemischen mit *α*-Brompropionsäureester *C. A. Bischoff* 2 1960.

β,β-Dimethyl-glutarsäure, Darst. aus Dimethyl-5,5-dihydroresorcin-1,3, bezw. dessen Brom-2-Prod., Eig., Anal. *G. Komppa* 2 1423; *D. Vorländer, M. Kohlmann* 2 1879; Condensat. d. Ester mit Oxalester *W. Dieckmann* 2 1933. — Diäthylester, Eig. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. *G. Komppa* 2 1423.

Malonester s. $C_3H_4O_4$, Malonsäure, Diäthylester d. — *β*-Methyl-adipinsäure, Bromir., Ueberf. in *β*-Methyl-pyrrolidin-*α,α'*-dicarbonsäure *R. Willstätter, W. v. Sicherer* 1 1291; Bild. aus Methyl-*cyclo*-hexanon, Eig., Ueberf. in Methyl-*cyclo*-pentanon *O. Wallach, Stockhardt* 3 3339.

i-Propyl-bernsteinsäure (Pimelinsäure), Oxydat. zu *β,γ*-Dicarboxy-valerolactonsäure *J. Bredt, J. Kershaw* 3 3665.

$C_7H_{12}O_6$ Chinasäure, Einfl. von Berylliumsalzen auf d. Drehungsvermög. d. — *A. Rosenheim, H. Itzig* 3 3438.

α-Dimethyl-β,γ-dioxy-glutarsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *M. Conrad, R. Gast* 1 144.

Methylen-*d*-glucose, Darst., Eig., Anal., Osazon, Spalt., Mol.-Gew. *B. Tollens* 3 2585; quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2847.

$C_7H_{12}Cl_2$ Dichlor-3,3-hexahydrotoluol, Bild. aus Methyl-*cyclo*-hexanon, Eig., Anal. *A. Klages* 3 2568.

$C_7H_{13}N$ α,β-Dimethyl-tetrahydropyridin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Sachs* 1 62.

$C_7H_{13}N_3$ Trimethyl-4,6,6-amino-2-dihydropyrimidin (Anhydrodiacetonguanidin), Bild., Eig., Anal., Salze, Addit. von Brom, Acetylprod. *W. Traube, R. Schwarz* 3 3163.

$C_7H_{14}O$ Aethyl-pentamethenyl-äther (Aethoxy-*cyclo*-pentan), Bild., Eig., Anal. *W. Meiser* 2 2050.

$C_7H_{14}O_2$ δ-Aceto-amylalkohol (Methyl-aceto-butylalkohol), Bild., Eig., Anal., Anhydrid, Bromid *A. Sachs* 1 61.

Heptylsäure, Mol.-Gew. d. K- u. Na-Salzes in sd. Alkohol *F. Krafft* 2 1594.

$C_7H_{14}O_3$ α-Aethoxy-*i*-valeriansäure. — Aethylester, Bild., Eig., Uebergang in Dimethylacrylsäureester *C. A. Bischoff* 2 1759.

$C_7H_{14}N_2$ Cyan-dipropylamin, Bild., Eig., Ueberf. in *asymm.* Dipropyl-thioharnstoff *O. Wallach* 2 1873.

cis(?)-Trimethyl-1,3,5-tetrahydropyrimidin, Bild., Eig., Anal., Salze *C. Harries, T. Haga* 1 1194.

trans(?)-Trimethyl-1,3,5-tetrahydropyrimidin, Bild., Eig., Anal., Salze *C. Harries, T. Haga* 1 1198.

$C_7H_{15}N$ α-Aethyl-piperidin, Bild. aus α-Aethyl-pyridin, Eig., Anal. *A. Ladenburg* 1 45.

inact. α,α'-Dimethyl-piperidin (Lupetidin), Darst., Eig., Anal., Salze, Spaltungsversuche *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2528.

i-Lupetidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Spaltungsversuche *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2530.

$C_7H_{16}O$ Aethyl-amyl-äther, Darst. nach Williamson, Eig. *A. H. Peter* 2 1419.

Heptylalkohol, Vol. von Gemischen mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1959.

$C_7H_{16}O_4$ Glycerinaldehyd-diäthylacetal, Darst. von Borsäurederivaten *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3489.

$C_7H_{16}S_2$ Trimethylenmercaptan-diäthyläther, Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1373.

$C_7H_{17}N$ Methyl-äthyl-*i*-butylamin, Darst., Eig., Salze, Addit. von Propyljodid *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 1 562.

Propyl-*i*-butyl-amin, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald* **3** 3510.

7 III

$C_7HO_2Br_5$ Pentabrom-1',1',3,4,6-toluchinon, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, H. Burrows* **3** 3038; vgl. *K. Auwers* **3** 3003.

$C_7H_2O_2Br_4$ Tetrabrom-2,5,6.ω-toluchinon, Bild. aus d. Monoacetyl- u. Diacetyl-Verb. d. Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenglykols, Eig., Anal., Reduct. *K. Auwers, W. Hampe* **3** 3015; vgl. *K. Auwers* **3** 2995.

$C_7H_3OBr_5$ *m*-Oxy-tetrabrom-benzylbromid, Bild. aus *m*-Oxy-tribrom-*o*-xylylbromid u. Tetrabrom-*m*-kresol *K. Auwers, J. Broicher* **3** 3481; Bild. aus Tribrom-*m*-oxy-*o*-xylylbromid u. Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromid *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3594.

o-Oxy-tetrabrom-benzylbromid, Bild. aus Tribrom-oxy-*m*-xylylenbromid u. *o*-Kresol, Eig., Anal. *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3595.

$C_7H_3O_2Cl_3$ Oxy-3-trichlor-2,4,6-benzaldehyd, Bild., Eig., Anal., Oxim *M. Krause* **1** 123.

$C_7H_3O_2Br_3$ Oxy-3-tribrom-2,4,6-benzaldehyd, Bild., Eig., Anal., Oxim *M. Krause* **1** 122.

Tribrom-3,5,6-toluchinon, Bild. aus Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol od. dessen Diacetylverb., Eig. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3033; Bild. aus Tribrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd u. Tetrabrom-*m*-kresol, Eig., Anal. *K. Auwers, H. Burrows* **3** 3040, 3043.

$C_7H_3O_3Cl_3$ Oxy-3-trichlor-2,4,6-benzoësäure, Bild., Eig. *M. Krause* **1** 123.

$C_7H_3O_3Br_3$ Oxy-3-tribrom-2,4,6-benzoësäure, Bild., Eig., Anal., Methylester *M. Krause* **1** 123.

$C_7H_3O_8N_3$ *symm.* Trinitrobenzoësäure, Addit. von K-Methylat, Verh. gg. NaOH u. $Ba(OH)_2$ *A. Hantzsch, H. Kissel* **3** 3142.

$C_7H_4OBr_4$ Oxy-3-tribrom-2,4,6-benzylbromid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Tribrom-*m*-kresol u. Tribrom-*m*-benzylalkohol, Acetylverb. *K. Auwers, W. Richter* **3** 3382.

Tetrabrom-*m*-kresol, Bildd., Eig., Anal., Acetyl- u. Benzoyl-Verb., Oxydat. zu Tribrom-toluchinon, Einw. von Salpetersäure *K. Auwers, H. Burrows* **3** 3041; Ueberf. in *m*-Oxy-tetrabrombenzylbromid *K. Auwers, J. Broicher* **3** 3481; Bild. aus Tribrom-*o*-xylenol *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3594.

Tetrabrom-*o*-kresol, Bild. aus Tribrom-*as*-*m*-xylenol, *o*-Kresol u. Tetrabrom-*o*-oxy-benzylbromid *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3595.

Tetrabrom-*p*-kresol, Ueberf. in Pentabromphenol *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3596.

$C_7H_4O_2Br_4$ Tetrabrom-2,5,6.ω-hydrotoluchinon, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, W. Hampe* **3** 3016.

$C_7H_4O_4N_2$ α,γ-Dicyan-glutaconsäure. — Diäthylester, Umwandl. in d. NH_4-Salz d. Dioxydinicotinsäureesters *M. Guthzeit* 1 779.

$C_7H_4O_4Br_2$ Dibrom-2,4-resorcyl-1,3-säure-6 (Dibromresorcylsäure von Zehenter), Bild., Eig., Ueberf. in Dibrom-2,4-resorcin *R. Meyer, A. Consetti* 2 2106.

$C_7H_4O_6N_4$ *symm.* Trinitrobenzol-cyanwasserstoffsäure, Bild., Eig., Anal., K-Salz *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3144.

$C_7H_4N_2Br_2$ *Bz*-Dibrom-indazol Bild. aus Indazoltriazolen; Eig., Anal., Constitut., Ident. mit d. Verb. von E. Fischer u. J. Tafel *E. Bamberger* 2 1777, 1788.

C_7H_5ON *p*-Cyan-phenol, Affinitätsconstante, Hydrolyse u. Verseifungsgeschw. d. Na-Salzes *A. Hantzsch* 3 3070, 3078, 3083.

Phenyl-*i*-cyanat, Nachweis von HO-Gruppen mittels — *A. Hantzsch* 1 583; Einw. auf *p*-Nitrobenzylbasen *C. Paal, C. Benker* 1 1257; auf d. alkaliunl. Phenolbromide *K. Auwers* 3 2980; auf Phenolbromide u. *p*-Aminophenol *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3300.

C_7H_5OCl *o*-Chlor-benzaldehyd. — Oxim, Bild., Eig., Ueberf. in *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid *A. Werner, C. Bloch* 2 1978.

$C_7H_5OBr_3$ Oxy-4-dibrom-3,5-benzylbromid, Bild., Eig., Anal., Reduct. zum *m,m'*-Dibrom-*p*-kresol, Acetylverb., Ueberf. in *m,m'*-Dibrom-*p*-oxy-benzylalkohol u. dessen Diacetylverb. *K. Auwers, S. Dücke* 3 3376; Ueberf. in Tetrabrom-2,3,4,6-phenol *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3597.

Tribrom-2,4,6-anisol, Bild. bei d. Einw. rauch. Salpetersäure auf Brom-4-anisol *F. Reverdin, F. Düring* 1 161 Anm.

Tribrom-2,4,6-*m*-kresol, Bild.: aus Methyl-oxy-trimesinsäure, Eig., Anal. *G. Errera* 3 2791; aus Oxy-3-tribrom-2,4,6-benzylbromid, Schmp. *K. Auwers, W. Richter* 3 3382.

$C_7H_5O_2Cl$ *m*-Chlorbenzoësäure, Einw. d. Ag-Salzes auf Benzhydroximsäurechlorid. — Chlorid, Einw. auf Benzhydroxamsäure *A. Werner, W. Skiba* 2 1658.

$C_7H_5O_2Br_3$ Oxy-3-tribrom-2,4,6-benzylalkohol, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkohole; Acetat u. Diacetat; Ueberf. in Tribrom-*m*-oxybenzyl-Chlorid u. -Jodid *K. Auwers, W. Richter* 3 3382.

$C_7H_5O_3N$ *m*-Nitro-benzaldehyd, Einw. auf *o*-Phenylendiamin u. Nitro-4-*o*-phenylendiamin *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 905; Condensat. mit Nitromethan *J. Thiele* 1 1294; *p*-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* 2 1813; Condensat. mit α-Methyl-phenyl-, α-Aethyl-phenyl-, α-Diphenyl- u. α-Methyl-*p*-tolyl-Hydrazin *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3061.

o-Nitrobenzaldehyd, Condensat.: mit Nitromethan *J. Thiele* 1 1294; mit α-Methyl-phenyl-, α-Aethyl-phenyl-, α-

Diphenyl- u. α-Methyl-p-tolyl-Hydrazin *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3061.

p-Nitrobenzaldehyd, Condensat. mit Nitromethan *J. Thiele* 1 1294; p-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* 2 1813; Condensat. mit α-Methyl-phenyl-, α-Aethyl-phenyl-, α-Diphenyl- u. α-Methyl-p-tolyl-Hydrazin *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3060.

$C_7H_5O_4N$ m-Nitro-benzoësäure, Einw. d. Ag-Salzes auf Benz- u. m-Nitrobenz-Hydroximsäurechlorid. — Chlorid, Einw. auf Benzhydroxamsäure u. Hydroxylamin *A. Werner, W. Skiba* 2 1659.

o-Nitrobenzoësäure, Einw. d. Ag-Salzes auf Benzhydroximsäurechlorid *A. Werner, W. Skiba* 2 1661. — Chlorid, Ueberf. in β-Brompropyl-o-nitrobenzamid *A. Uedinck* 1 977; Darst., Eig., Condensat. mit o-Nitranilin u. m-Nitro-p-toluidin *St. v. Niementowski* 2 1463; Einw. auf Benzhydroxamsäure *A. Werner, W. Skiba* 2 1661.

p-Nitrobenzoësäure, Einw. d. Ag-Salzes auf Benz- u. p-Nitrobenz-Hydroximsäurechlorid *A. Werner, W. Skiba* 2 1660. — Chlorid, Ueberf. in β-Brompropyl-p-nitrobenzamid *A. Uedinck* 1 978; Condensat. mit Dinitro-2,4-phenol *O. Kym* 2 1431; Einw. auf Benzhydroxamsäure u. Hydroxylamin *A. Werner, W. Skiba* 2 1661.

Pyridin-αα'-dicarbonsäure (Dipicolinsäure), Bild. aus α,α'-Dimethyl-pyridin *A. Marcuse, R. Wolffenstein* 2 2528.

$C_7H_5O_5N$ Dioxy-1,5-pyridin-dicarbonsäure-2,4 (Dioxy-dinicotinsäure). — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. von Salzen *M. Guthzeit* 1 780.

$C_7H_5O_6N_3$ *symm.* Trinitro-toluol, Addit. von K-Methylat *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3140.

$C_7H_5O_9N_3$ Dinitrobenzoë-nitrosäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes, elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3143.

C_7H_5NS Phenylsenföl, Einw.: auf Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 955; auf Hydrazin *W. Marckwald* 1 1084; von Thioessigsäure u. Dichloressigsäure *Br. Pawlewski* 2 1426; Condensat. mit Benzylmercaptan *E. Fromm, M. Bloch* 2 2213; Einw.: auf o-Amino-azotoluol *M. Busch, L. Hartmann* 3 2963; auf Diacetonamin *W. Traube, H. Lorens* 3 3157.

$C_7H_5N_2Cl$ *Iz*-Chlor-indazol, Bild. aus Indazoltriazolen, Eig. *E. Bamberger* 2 1777, 1786.

$C_7H_5N_2Br$ *Bz*-Brom-indazol, Bild. aus Indazoltriazolen, Eig., Anal., Constitut., Ident. mit d. Verb. von E. Fischer u. J. Tafel aus Bromindazol-carbonsäure *E. Bamberger* 2 1777, 1791.

Iz-Brom-indazol (?), Bild. aus Indazoltriazolen, Eig. *E. Bamberger* 2 1777, 1793.

$C_7H_5N_2J$ *Iz*-Jod-indazol, Bild. aus Indazoltriazolen, Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1777, 1787.

$C_7H_6ON_2$ Δ^2-Benzazoxazin-2,4, Derivate d. — *A. Werner, Th. Herberger* 3 2689.

$C_7H_6ON_4$ Indazol-diazohydroxyd, Bild., Eig., Ueberf. in Indazoltriazolen *E. Bamberger* 2 1773, 1779.

$C_7H_6OCl_2$ Dichlor-2,4-anisol, Bild. aus *p*-Chlor-*o*-anisidin, Eig. *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2624.

Dichlor-2,5-anisol, Bild. aus Amino-2-chlor-5-anisol, Eig. *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2625.

$C_7H_6OBr_2$ Dibrom-2,4-anisol, Bild. beim Nitriren von Brom-4-anisol, Eig. *F. Reverdin, F. Düring* 1 161 Anm.

m,m'-Dibrom-*p*-kresol, Bild. aus *m,m'*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid, Eig. *K. Auwers, S. Dücke* 3 3376.

C_7H_6OS Thiobenzoësäure. — K-Salz, Darst., Einw. von Dinitro-2,4-chlorbenzol *O. Kym* 3 3532.

$C_7H_6O_2Br_2$ *p*-Oxy-*m,m'*-dibrom-benzylalkohol, Bild., Eig., Anal., Methyl- u. Aethyl-Aether, Acetylverbb. *K. Auwers, S. Dücke* 3 3377.

$C_7H_6O_2S$ Thiosalicylsäure, Darst. aus *o*-Benzoësulfinsäure, Eig., Anal., Mol.-Gew., Na-Salz, Methyläther, Oxydat. zur Phenyldisulfid-*o,o'*-dicarbonsäure *L. Gattermann* 1 1149.

$C_7H_6O_4N_2$ *m*-Nitro-benzhydroxamsäure, Bild., Eig., Anal. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* 2 1662.

p-Nitro-benzhydroxamsäure, Bild., Eig., Anal. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* 2 1665.

m-Nitro-benzhydroximsäure. — Chlorid, Einw. von *m*-nitrobenzoës. u. benzoës. Ag *A. Werner, W. Skiba* 2 1662.

p-Nitro-benzhydroximsäure. — Chlorid, Einw. von *p*-nitrobenzoës. u. benzoës. Ag *A. Werner, W. Skiba* 2 1664.

p-Nitrophenyl-nitro-methan, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Nitrophenyl-*i*-nitro-methan *A. Hantzsch, A. Veit* 1 621.

p-Nitrophenyl-*i*-nitro-methan, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Verh. gg. PCl_5 *A. Hantzsch, A. Veit* 1 622.

$C_7H_6O_4S$ *m*-Benzoësulfinsäure, Bild., Eig., Anal., Reduct. zu Phenyldisulfid-*m,m'*-dicarbonsäure *L. Gattermann* 1 1145, 1151.

o-Benzoësulfinsäure, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Saccharin, Reduct. zu Thiosalicylsäure u. Phenyldisulfid-*o,o'*-dicarbonsäure *L. Gattermann* 1 1144, 1149.

C_7H_7ON Benzaldoxim s. C_7H_6O, Benzaldehyd, Oxim d. —.

Benzamid s. $C_7H_6O_2$, Benzoësäure, Amid d. —.

Formanilid s. CH_2O_2, Ameisensäure, Anilid d. —.

Nitroso-4-toluol, Einw. von HCl u. HBr *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 216.

C_7H_7OCl *m*-Chlor-anisol, Bild. aus *m'*-Chlor-*o*-anisidin u. *m*-Nitroanisol, Eig., Ueberf. in Nitro-2-chlor-5-anisol *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2625.

o-Chlor-anisol, Einw. von Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1121; Nitrir., Bild. aus *o*-Chlor-*p*-anisidin *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2622.

p-Chlor-anisol, Nitrir., Bild. aus *p*-Chlor-*o*-anisidin *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2623.

C_7H_7OBr *o*-Brom-anisol, Einw. von Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1121.

p-Brom-anisol, Nitrir. *F. Reverdin, F. Düring* 1 161 Anm.

Brom-*m*-kresol, Bild. aus d. Verb. $C_7H_9OBr_3$, bezw. aus Methyl-*cyclo*-hexanon *O. Wallach, Stockhardt* 3 3340.

$C_7H_7O_2N$ *o*-Aminobenzoësäure (Anthranilsäure), Ueberf. in Isatosäureanhydrid u. Rückbild. aus letzt., Einw. von Phosgen u. Chlorkohlensäureester auf — u. deren Methylester *E. Erdmann* 2 2163: Benzylir., Einw. von Phenyl-bromessigester *M. Henze* 3 3059. — Acetylverb., Schmp. *H. Erdmann* 3 3572. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *E. u. H. Erdmann* 1 1216. — Aethylester d. Acetylverb., Ueberf. in α,γ-Dioxychinolin *R. Camps* 3 3233. — Anilid, Verh. gg. N_2O_3 *A. König, A. Reissert* 1 784. — Benzoylverb., Bild. aus *o*-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril u. Anthranilsäure, Eig., Anal., Mol.-Gew., Spalt., Methylester *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3403. — Methylester, Verk. im Neroliöl, Eig., Anal., Salze, Benzoylverb. *E. u. H. Erdmann* 1 1214; z. Verk. d — im Neroli-Oel vgl. auch: *H. Walbaum* 2 1512; Verk. im äther. Jasminblüthenöl *A. Hesse* 3 2616; Condensat. mit Essigester, Eig. Anal. d. Diacetylverb., Schmp. d. Monoacetylverb. *H. Erdmann* 3 3570.

Benzhydroxamsäure, Bild. acylirt. — aus Benzhydroximsäurechlorid u. Ag-Salzen substituirt. Benzoësäuren *A. Werner, W. Skiba* 2 1658; Nachweis von Hydroxylamin dch. Ueberf. in — *E. Bamberger* 2 1805.

Benzhydroximsäure. — Chlorid, Einw. d. Ag-Salze substituirt. Benzoësäuren *A. Werner, W. Skiba* 2 1658.

Nitroso-*m*-kresol (*o*-Toluchinon-monoxim), Leitfähigk. d. — u. seines Na-Salzes *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3108.

p-Nitro-toluol, Einw. von Natrium *J. Schmidt* 3 2919.

Phenyl-nitro-methan, Constitut. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch* 1 575; *A. Hantzsch, A. Veit* 1 620.

Phenyl-*i*-nitro-methan, Bild., Eig. von —-Salzen, Verh. gg. Phenyl-*i*-cyanat u. PCl_5 *A. Hantzsch, A. Veit* 1 620.

Resorcylaldimid, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Ueberf. in Resorcylaldehyd *L. Gattermann, M. Köbner* 1 278.

$C_7H_7O_2N_3$ Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1807.

$C_7H_7O_3N$ Amino-5-salicylsäure, Darst. aus Benzol-azo-salicylsäure, Einw. von Fluorescëinchlorid u. *a*-Naphtochinon *E. Castellaneta, A. Fischer, F. Schaar-Rosenberg* 1 81.

o-Nitroanisol, Reduct. *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2624.

Nitroso-orcin (*o'*-Oxy-*o*-toluchinon-monoxim), Leitfähigk. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3108; Constitut. *F. Henrich* 3 3419.

Trioxy-2,3,4-benzaldimid (Pyrogallolaldimid), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in Phloroglucinaldehyd *L. Gattermann, M. Köbner* 1 281.

Trioxy-2,4,6-benzaldimid (Phloroglucinaldimid), Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates, Ueberf. in Trioxy-2,4,6-benzaldehyd *L. Gattermann, M. Köbner* 1 280.

$C_7H_7O_8N_3$ Dinitrobenzol-nitromethylestersäure, (*symm.* Trinitrobenzol-methylat), Bild. u. Eig. d. K-Salzes *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3142.

β-Formyl-*p*-nitrophenylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* 2 1810.

p-Nitrobenzonylamidoxim, Bild., Eig., Dinitro-2,4-phenyläther *A. Werner, Th. Herberger* 3 2692.

$C_7H_7O_4N_3$ *p*-Nitrobenzyl-nitramin, Addit. von Na-Alkoholat *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3142.

$C_7H_7NCl_2$ Dichlor-3.5-toluidin-4, Bild. bei d. Einw. von HCl auf *p*-Nitrosobenzol *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 218.

Dichlor-toluidin vom Schmp. 91—92°, Bild. bei d. Einw. von HCl auf *p*-Nitrosotoluol, Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 219, 221.

$C_7H_7NBr_2$ Dibrom-3.5-toluidin-4, Bild. bei d. Einw. von HBr auf *p*-Nitrosotoluol, Eig., Anal., Acetylverb. u. Anal. ders. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 219, 220.

$C_7H_5ON_2$ Imino-phenylcarbaminsäure. — Aethylester s. Aethyl-*i*-phenylharnstoff.

Nitroso-methylanilin, Bild. aus Nitrosophenylglycin *O. Fischer* 1 249; Condensat. mit *p*-Nitrobenzylcyanid *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2346.

Phenylharnstoff, Bild. aus Aethyl-*i*-phenylharnstoff *J. Stieglitz, R. H. McKee* 2 1496. — Acetylverb., Bild. aus Acetyl-phenylthioharnstoff, Eig., Anal. *A. Hugershoff* 3 3658.

$C_7H_8ON_4$ Dimethyl-1,7-oxy-6-purin, Bildd., Spalt. *E. Fischer* 1 476.

Dimethyl-1.9-oxy-6-purin, Bild. *E. Fischer* 1 476.

Dimethyl-3.7-oxy-2-purin, Bild. aus Desoxytheobromin u. Methyl-7-oxy-2-purin, Eig., Anal., Salze *J. Tafel* 3 3195, 3201.

Dimethyl-7.9-oxy-8-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 477.

C_7H_8OS *o*-Methoxy-thiophenol (Thioguajacol), Einw. auf Fluoresceinchlorid *L. Gattermann* 1 1129; Bild., Eig., Anal., Methyläther, Oxydat. zum *o,o'*-Dimethoxy-phenyldisulfid *ders.* 1 1147.

p-Methoxy-thiophenol, Bild., Eig., Anal., Methyläther, Oxydat. zum *p,p'*-Dimethoxy-phenyldisulfid *L. Gattermann* 1 1148.

C_7H_8OHg *o*-Tolylquecksilberhydroxyd. — Chlorid, Bild, Eig., Anal., Trenn. von d. *p*-Verb. *O. Dimroth* 1 761.

p-Tolylquecksilberhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Trenn. von d. *o*-Verb. *O. Dimroth* 1 761.

$C_7H_8O_2N_2$ Dimethyl-4,6-pyrimidin-carbonsäure-2, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-4,6-pyrimidin *S. Gabriel, J. Colman* 2 1531.

o-Methoxy-benzoldiazoniumhydroxyd, Verh. d. Salze beim Erhitzen mit Wasser, Einw. von KJ, Ueberf. in *o*-Methoxy-benzolsulfinsäure *L. Gattermann* 1 1136.

Nitroso-*o*-methylamino-phenol, Bild., Eig., Anal. *E. Diepolder* 3 3520.

m-Nitro-*p*-toluidin, Condensat. mit *o*-Nitrobenzoylchlorid *St. v. Niementowski* 2 1467.

m-Oxyphenyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *m,m'*-Dioxycarbanilid *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2114.

Phenyl-carbazinsäure. — Aethylester, Einw. von Chlorkohlensäureester *H. Rupe, H. Labhardt* 1 14.

asymm. Phenylhydrazinoameisensäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Benzal- u. *o*-Nitrobenzal-Verb., Einw. von K-Cyanat, Chlorkohlensäureester, Acetamid, Phosgen. — Acetylverb. d. Aethylesters, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-4-phenyl-1-oxy-3-biazolon *H. Rupe, H. Labhardt* 1 10.

$C_7H_8O_2N_4$ Dimethyl-1,3-dioxy-2,6-purin (Dimethyl-1,3-xanthin, Theophyllin), Geschichte d. — *E. Fischer* 1 443, 470; Bild. aus Caffeïn im Organismus d. Hundes, Trenn. von Paraxanthin, Eig., Anal. *M. Krüger* 3 2820.

Dimethyl-1,7-dioxy-2,6-purin (Dimethyl-1,7-xanthin, Paraxanthin), Geschichte d. —, Bildd., Constitut. *E. Fischer* 1 444; Verh. im Organismus d. Kaninchens, quantitat. Bestimm. u. Trenn. von and. Purinbasen *M. Krüger, P. Schmidt* 3 2679; Bild. aus Caffeïn im Organismus d. Hundes, Trenn. von Theophyllin, Eig., Anal. *M. Krüger* 3 2820; Bild. aus Caffeïn im Organismus d. Kaninchens, Eig., Anal. *ders.* 3 3336.

Dimethyl-1,9-dioxy-6,8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer, F. Ach* 1 258; Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 474.

Dimethyl-3,7-dioxy-2,6-purin (Dimethyl-3,7-xanthin, Theobromin), Elektrolyt. Reduct. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 70 Anm.; Geschichte d. —, Bildd., Ueberf. in Dimethyl-3,7-harnsäure, Methyl-7-dichlor-2,6-purin, Methyl-7-trichlorpurin, Verh. gg. Chlor, Spalt. *E. Fischer* 1 443, 469, 497; Verh. im thier. Organismus *M. Albanese* 2 2280; Verh. im Organismus d. Kaninchens u. Hundes, quantitat. Bestimm. u. Trenn. von and. Purinbasen *M. Krüger, P. Schmidt* 3 2677; Bild. aus Caffeïn im Organismus d. Hundes 3 2820; Ueberf. in Desoxytheobromin *J. Tafel* 3 3194.

Dimethyl-3,7-dioxy-2,8-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* **1** 474.

Dimethyl-7,9-dioxy-6,8-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* **1** 474.

$C_7H_8O_2S$ *o*-Toluolsulfinsäure, Darst. *L. Gattermann* **1** 1140.

p-Toluolsulfinsäure, Einw. auf Nitrosobenzol *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 215; Darst. *L. Gattermann* **1** 1141.

$C_7H_8O_3N_2$ Amino-2-nitro-4-anisol (*p*-Nitro-*o*-anisidin), Ueberf. in p-Nitro-o-chlor-anisol *F. Reverdin, F. Eckhard* **3** 2622.

Amino-2-nitro-5-anisol (*m*'-Nitro-*o*-anisidin), Eig., Ueberf. in Nitro-3-chlor-6-anisol *F. Reverdin, F. Eckhard* **3** 2625. — Acetylverb., Eig., Reduct. u. Ueberf. in *m*'-Chlor-*o*-anisidin *dies.* **3** 2625.

$C_7H_8O_3N_4$ Dimethyl-1,3-harnsäure, Bildd., Eig., Ueberf. in Chlortheophyllin *E. Fischer* **1** 464; Bild. aus ζ-Methylharnsäure *E. Fischer, F. Ach* **3** 2783.

Dimethyl-1,7-harnsäure, Bild., Ueberf. in Chlorparaxanthin *E. Fischer* **1** 464.

Dimethyl-1,9-harnsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer, F. Ach* **1** 259; Bild. *E. Fischer* **1** 464.

Dimethyl-3,7-harnsäure, Bildd., Ueberf. in Chlortheobromin u. Dimethyl-3,7-dioxy-2,8-chlor-6-purin *E. Fischer* **1** 464.

(α)-Dimethyl-3,9-harnsäure, Geschichtl. üb. —, Constitut., Bild. aus Methyl-9-harnsäure, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-9-oxy-8-dichlor-2,6-purin *E. Fischer* **1** 268; Geschichte d. —, Bildd., Spalt., Verh. gg. $POCl_3$ u. PCl_5 *ders.* **1** 463.

Dimethyl-7,9-harnsäure, Bildd., Spalt., Verh. gg. HNO_3 u. Chlorwasser, Ueberf. in Oxy-β-dimethylharnsäure u. Trimethyl-3,7,9-harnsäure *E. Fischer* **1** 463.

$C_7H_8O_3S$ *o*-Anisolsulfinsäure, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. N_2O_3, Reduct. zu Thioguajacol, Oxydat. zu *o*-Anisolsulfosäure *L. Gattermann* **1** 1142, 1147, 1153.

p-Anisolsulfinsäure, Darst., Eig., Anal., Reduct. zu *p*-Methoxythiophenol, Oxydat. zu p-Anisolsulfosäure *L. Gattermann* **1** 1143, 1148, 1154.

$C_7H_8O_4S$ *o*-Anisolsulfosäure, Darst. aus *p*-Anisolsulfinsäure, Eig., Anal. d. K-Salzes, Amids u. Anilids *L. Gattermann* **1** 1153.

p-Anisolsulfosäure, Darst. aus *p*-Anisolsulfinsäure, Eig., Anal. d. K-Salzes, Amids u. Anilids *L. Gattermann* **1** 1154.

$C_7H_8O_5N_4$ Theobromursäure, Bild., Spalt. *E. Fischer* **1** 497.

C_7H_8NCl Chlor-3-toluidin-4, Bild. bei d. Einw. von HCl auf *p*-Nitrosotoluol, Eig., Anal. d. Benzoylverb. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 218, 220.

C_7H_8NBr Brom-3-toluidin-4, Bild. bei d. Einw. von HBr auf *p*-Nitrosotoluol, Eig., Anal. d. Acetylverb. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 219, 220.

$C_7H_8N_2S$ Phenyl-thioharnstoff, Verh. gg. NaOH, Essigsäureanhydrid; labiles u. stabiles Acetylprod., Constitut. u. Verh. ders. gg. HgO u. Alkalien *A. Hugershoff* **3** 3650, 3658.

Phenyl-*i*-thioharnstoff. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., Verh. gg. Alkali u. HgO *A. Hugershoff* **3** 3659.

$C_7H_8N_2S_2$ Dithiokohlensäure-phenylhydrazon. — Dimethylester, Bild. aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester, Eig., Anal. d. Chlorhydrats *M. Busch, E. Lingenbrink* **3** 2621.

Phenyldithiocarbazinsäure. — Methylester, Bild., Eig. d. Na-Salzes, Ueberf. in d. Phenylhydrazon d. Dithiokohlensäuremethylesters *M. Busch, E. Lingenbrink* **3** 2621.

C_7H_9ON *o*-Anisidin, Einw. auf *γ*-Brom-*α*-dimethyl-acetessigester *M. Conrad, K. Hock* **1** 1207; Einw. auf *p*-Nitrobenzylchlorid *C. Paal, C. Benker* **1** 1258; Trenn. von *m'*-Chlor-*o*-anisidin dch. d. Formylverbb., Methylir., Benzolsulfonir. *E. Diepolder* **3** 3514.

α-Benzylhydroxylamin, Einw. von Methyl- u. Aethyl-Senföl *W. Marckwald* **1** 1087.

Methylamino-2-phenol (Methyl-*o*-aminophenol), Bildd., Eig., Nitrosoverb., Sulfat, Oxydat. z. *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon u. Rückbild. aus letzt., Condensat. mit Dioxy-2,5-chinon *E. Diepolder* **3** 3519.

Methylamino-3-phenol (Methyl-*m*-aminophenol), Condensat. mit Acetessigester *H. v. Pechmann, O. Schwarz* **3** 3697; vgl. *H. v. Pechmann* **3** 3685.

o-Tolylhydroxylamin, Bild. aus o-Toluidin, Ueberf. in Phenylazo-hydroxy-*o*-toluid *E. Bamberger, F. Tschirner* **2** 1677.

p-Tolylhydroxylamin, Bild. aus p-Toluidin, Ueberf. in Phenylazo-hydroxy-*p*-toluid *E. Bamberger, F. Tschirner* **2** 1677.

$C_7H_9ON_3$ Nitroso-*p*-tolylhydrazin, Darst., Eig., Anal., Einw. von Acetaldehydammoniak *H. Voswinckel* **2** 2491.

Phenylsemicarbazid, Ueberf. in d. *α*-Carbonsäureester *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 12.

$C_7H_9ON_5$ Dimethyl-1,7-amino-2-oxy-6-purin (Dimethyl-1,7-guanin), Bildd., Eig. *E. Fischer* **1** 481.

Dimethyl-3,7-amino-6-oxy-2-purin, Bild. *E. Fischer* **1** 481.

$C_7H_9OBr_3$ Verb. $C_7H_9OBr_3$ (aus Methyl-*cyclo*-hexanon), Bild., Eig. Ueberf. in Brom-*m*-kresol *O. Wallach, Stockhardt* **3** 3340.

$C_7H_9O_2N_5$ Dimethyl-3,7-amino-6-dioxy-2,8-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* **1** 483.

$C_7H_9O_3N$ α-Dimethyl-γ-cyan-acetessigsäure. — Methylester, Darst., Eig., Anal., Einw. von Thioharnstoff, Piperidin, Anilin, Säuren u. Alkalien *M. Conrad, R. Gast* 1 137.

$C_7H_9O_7N_3$ Trinitro-anhydrodiacetonharnstoff, Bild., Eig., Anal., Ba-Salz, Ueberf. in eine Säure $C_6H_9O_4N_3$ *W. Traube, H. Lorenz* 3 3161.

$C_7H_9N_3S$ Phenylthiosemicarbazid, Bild. bei d. Einw. von Hydrazin auf Thiocarbanilid *M. Busch* 3 2816.

$C_7H_{10}ON_2$ o-Anisidylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* 1 1085.

$C_7H_{10}ON_4$ Dimethyl-3,7-oxy-2-dihydropurin-1,6 (Desoxytheobromin), Darst., Eig., Anal., Salze, Einw. von Brom, Ueberf. in Dimethyl-3,7-oxy 2-purin *J. Tafel* 3 3194.

$C_7H_{10}O_2N_2$ Methyl-4-dimethoxy-2,6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Salze *S. Gabriel, J. Colman* 3 2921.

$C_7H_{10}O_4Br_2$ β-Methyl-α,α'-dibrom-adipinsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Methylpyrrolidin-α,α'-dicarbonsäure *R. Willstätter, W. v. Sicherer* 1 1291.

$C_7H_{10}O_4S$ β-Thioäthyl-glutaconsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *Th. Posner* 3 2811, 2813.

$C_7H_{10}O_5N_4$ Oxy-Dimethyl-3,7-harnsäure, Bild. *E. Fischer* 1 497.
Oxy-Dimethyl-7,9-harnsäure, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 495.

$C_7H_{10}O_6S$ β-Aethylsulfon-glutaconsäure, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2814.

$C_7H_{11}O_4N$ β-Methyl-pyrrolidin-α,α'-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrosoverb. *R. Willstätter, W. v. Sicherer* 1 1291.

$C_7H_{11}O_4N_3$ Allocaffursäure, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 496.

$C_7H_{12}ON_2$ Trimethyl-4,6,6-dihydropyrimidon-2, Erkenn. d. Anhydro-diacetonharnstoffes als —, Nitrir. *W. Traube, H. Lorenz* 3 3160.

$C_7H_{12}O_2N_2$ Trimethyl-pyrazolincarbonsäure. — Amid (Base $C_7H_{13}ON_3$), Bild. aus Mesityloxyd u. Semicarbazid, bezw. Mesityloxydsemicarbazon, Eig., Anal. d. Pikrats *C. Harries, F. Kaiser* 1 1338.

$C_7H_{12}O_2S$ α-Methyl-β-thioäthyl-*i*-crotonsäure (Thioäthyl-angelicasäure), Bild., Eig., Anal., Salze, Aethylester *Th. Posner* 3 2807.

$C_7H_{12}O_2S_2$ Methyl-2-tetramethylen-1,3-disulfid-essigsäure-2. — Aethylester (Acetessigester-trimethylenmercaptol), Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1388.

$C_7H_{12}O_6S_2$ Methyl-2-tetramethylen-1,3-disulfon-essigsäure-2. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1388.

$C_7H_{13}ON_3$ Base $C_7H_{13}ON_3$ (aus Mesityloxyd u. Semicarbazid) s. $C_7H_{12}O_2N_2$, Trimethylpyrazolin-carbonsäure, Amid d. —.

$C_7H_{13}OBr$ δ-Aceto-amylbromid, Bild., Eig., Einw. von NH_3 u. Methylamin *A. Sachs* 1 62.

$C_7H_{13}O_2N$ *N*-Piperidino-essigsäure, Eig. des Oxydhydrats u. Chlorhydrats *E. Wedekind* 1 728, 728. — Aethylester, Addit. von Benzyljodid *ders.* 1 526.

$C_7H_{13}N_3Br_6$ Anhydrodiacetonguanidin-hexabromid, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, R. Schwarz* 3 3167.

$C_7H_{14}O_2S_2$ α-Dithioäthyl-propionsäure (Brenztraubensäure-mercaptol). — Aethylester, Bild., Eig., Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner* 3 2804.

$C_7H_{14}O_6S_2$ α-Diäthylsulfon-propionsäure (Brenztraubensäure-disulfon). — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethylidendisulfon *Th. Posner* 3 2804.

$C_7H_{14}NBr$ *N*-γ-Brompropyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Verb. gg. Alkali *J. Schlinck* 1 957.

$C_7H_{14}N_2S$ Aethyl-Pyrrolidin-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *J. Schlinck* 1 955.

$C_7H_{15}ON_3$ Diacetonguanidin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *W. Traube, R. Schwarz* 3 3168.

$C_7H_{15}O_2N$ Methyl-1-äthoxy-3-morpholin, Bild., Eig. *L. Knorr* 1 729.

$C_7H_{15}O_3N$ Piperidiniumessigsäureoxydhydrat, Bildd., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Fock), Vers. z. Spalt. in d. opt.-act. Bestandth., physiolog. Verh. (O. Weiss), Einw. von Halogenalkylen *E. Wedekind* 1 723.

$C_7H_{15}O_3Cl$ γ-Oxy-β-chlor-propionacetal, Erkenn. d. Verb. aus Akroleïnacetal u. HOCl (B. 31, 1799) als — *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3492.

$C_7H_{16}O_4S_2$ Acetondiäthylsulfon (Sulfonal), N-haltige Derivate d. — *Th. Posner* 1 1239.

Trimethylendiäthylsulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1373.

$C_7H_{16}N_2S$ *asymm.* Dipropyl-thioharnstoff, Bild., Eig. *O. Wallach* 2 1874.

$C_7H_{17}O_2N$ Diäthylamino-1-propandiol-2,3, Bild. aus Glycid u. Diäthylamin, Eig., Pikrolonat *L.* u. *Ed. Knorr* 1 757.

N-Dimethyläthanolaminvinyläther-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Aufspalt. *L. Knorr, H. Matthes* 1 740.

Methylaminoacetal, Bild., Eig., Anlager. von Aethylenoxyd *L. Knorr* 1 729.

7 IV

$C_7H_2ONCl_3$ Oxy-3-trichlor-2,4,6-benzonitril, Bild., Eig., Anal., Acetylprod. *M. Krause* 1 123.

$C_7H_2ONBr_3$ Oxy-3-tribrom-2,4,6-benzonitril, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *M. Krause* 1 122.

$C_7H_3ONBr_4$ Tribrom-2,4,6-phenyl-formyl-stickstoffbromid, Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3580.

$C_7H_3O_3NBr_4$ Nitroverb. $C_7H_3O_3NBr_4$ (aus Tetrabrom-*m*-kresol) Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Tribrom-3,5,6-toluchinon *K. Auwers, H. Burrows* 3 3043.

$C_7H_4ONCl_3$ Trichlor-2,4,6-formanilid, Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636.

$C_7H_4ONBr_3$ Dibrom-2,4-phenyl-formyl-stickstoffbromid, Bild., Eig., Umlager. in Tribrom-2,4,6-formanilid *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3580.

Tribrom-2,4,6-formanilid, Bild. aus Dibrom-2,4-phenyl-formyl-stickstoffbromid, Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3580; Darst. aus Tribrom-2,4,6-anilin *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3637.

$C_7H_4OClBr_3$ Oxy-3-tribrom-2,4,6-benzylchlorid, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, W. Richter* 3 3389.

$C_7H_4OBr_3J$ Oxy-3-tribrom-2,4,6-benzyljodid, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, W. Richter* 3 3384.

C_7H_4NClS *m*-Chlor-phenylsenföl, Einw. auf Hydrazine *W. Marckwald* 1 1084.

o-Chlor-phenylsenföl, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-*o*-chlorphenyl-thioharnstoff, chem. Natur d. — von A. W. v. Hofmann u. P. Meyer *E. Grosch* 1 1089.

p-Chlor-phenylsenföl, Einw. auf Hydrazine *W. Marckwald* 1 1084.

$C_7H_5ONCl_2$ *p*-Chlorphenyl-formyl-stickstoffchlorid, Umlager. in Dichlor-2,4-formanilid *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636.

Dichlor-2,4-formanilid, Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636.

$C_7H_5ONBr_2$ *p*-Bromphenyl-formyl-stickstoffbromid, Bild., Eig., Umlager. in Dibrom-2,4-formanilid *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3580.

Dibrom-2,4-formanilid, Bild. aus p-Bromphenyl-formyl-stickstoffbromid, Eig., Anal., Bromir. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3580; Darst. aus Dibrom-2,4-anilin *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3637.

$C_7H_5OBr_2J$ *m,m'*-Dibrom-*p*-oxy-benzyljodid, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *K. Auwers, S. Dücke* 3 3380.

$C_7H_5O_3NS$ Benzoësäuresulfinid (Saccharin), Bild. aus *o*-Benzoësulfinsäure *L. Gattermann* 1 1145.

p-Nitrothiobenzoësäure, Bild., Eig., Dinitro-2,4-phenylester, Oxydat. zum Disulfid u. Rückbild. aus letzt. *O. Kym* 3 3585.

C_7H_6ONCl *p*-Chlor-formanilid, Bild. aus Phenyl-formyl-stickstoffchlorid, Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636.

Nitroso-4-chlor-2-toluol, Bild., Eig., Anal., *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 221.

Phenyl-formyl-stickstoffchlorid, Umlager. in *p*-Chlorformanilid *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3636.

C_7H_6ONBr *p*-Brom-formanilid, Bild., Eig., Anal., Bromir. *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3579.

Phenyl-formyl-sticksto ffbromid, Bild., Eig., Umlager. in *p*-Brom-formanilid *F. D. Chattaway, K. Orton* 3 3579.

$C_7H_6ON_4Cl_2$ Dimethyl-7,9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Ueberf. in Dimethyl-7,9-dioxy-6,8-chlor-2-purin *E. Fischer, F. Ach* 1 255; Bild. aus Methyl-9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Eig. *E. Fischer* 1 270; Bild., Eig., Verh. *ders.* 1 491.

$C_7H_6O_2NCl$ *o*-Chlorbenzhydroximsäure. — Chlorid, Bild., Eig., Einw. von NH_3, Anilin, *o*-Toluidin, Piperidin, Ueberf. in *o*-Dichlordibenzenylazoxim, Einw. von Alkalien *A. Werner, C. Bloch* 2 1979.

o-Nitro-benzylchlorid, Einw. auf Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 955.

p-Nitro-benzylchlorid, Addit. von Dimethylanilin *E. Wedekind* 1 516; Einw. auf Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 954; Einw. von *o*-Anisidin, *o* , *m*- u. *p*-Nitranilin *C. Paal, C. Benker* 1 1253.

$C_7H_6O_3NBr$ Phenyl-nitro-brom-methan, Bild., Eig., Ueberf. in Phenyl-i-nitro-brom-methan *A. Hantzsch, A. Veit* 1 621.

$C_7H_6O_3NCl$ Nitro-2-chlor-4-anisol, Bild. aus *p*-Chloranisol, Reduct. *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2623.

Nitro-4-chlor-2-anisol, Bild aus *o*-Amino-*p*-nitro-anisol, Eig. *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2622.

Nitro-5-chlor-2-anisol, Bild., Eig., Ueberf. in *o*'-Chlor-*m*-anisidin *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2626.

$C_7H_6O_3NBr$ Nitro-2-brom-4-anisol, Bild., Eig. *F. Reverdin, F. Düring* 1 161 Anm.

$C_7H_6NClS_2$ Chlorphenyldithiocarbaminsäure. — *o*-Chloranilinsalz, Bild., Eig. *E. Grosch* 1 1088.

$C_7H_7ON_2Cl$ *o*-Chlorbenzenylamidoxim, Bild., Eig., Anal., Salze, O-Benzoylverb. u. Ueberf. ders. in *o*-Chlorbenzenyl-azoxim *A. Werner, C. Bloch* 2 1979.

$C_7H_7O_2N_4Cl$ Dimethyl-1,9-dioxy-6,8-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dimethyl-1,9-dioxy-6,8-purin u. Dimethyl-1,9-harnsäure *E. Fischer, F. Ach* 1 257.

Dimethyl-7,9-dioxy-6,8-chlor-2-purin, Bild. aus Methyl-9-dioxy-6,8-chlor-2-purin u. aus Dimethyl-7,9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Eig., Anal., Salze *E. Fischer, F. Ach* 1 234.

$C_7H_7O_3N_4Cl$ Methyl-9-oxymethyl-7-dioxy-6,8-chlor-2-purin, Bild., Eig. d. K-Salzes, Methylir. *E. Fischer, F. Ach* 1 257.

C_7H_8ONCl Amino-2-chlor-4-anisol (*p*-Chlor-*o*-anisidin), Bild. aus *o*-Nitro-*p*-chlor-anisol, Eig., Acetylverb., Pikrat, Ueberf. in *p*-Chloranisol u. Dichlor-2,4-anisol *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2623.

Amino-2-chlor-5-anisol (*m*'-Chlor-*o*-anisidin), Bild.

aus *o*-Nitroanisol, *m*-Chlor-anisol u. *m'*-Nitro-*o*-acetanisidin, Eig., Ident. d. Herold'schen Chloranisidins mit —, Ueberf. in *m*-Chlor-anisol u. Dichlor-2,5-anisol *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2624; Trenn. von *o*-Anisidin dch. d. Formylverbb. *E. Diepolder* 3 3514.

Amino-4-chlor-2-anisol (*o*-Chlor-*p*-anisidin), Bild., Eig., Acetylverb., Pikrat. Ueberf. in *o*-Chloranisol *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2623.

Amino-5-chlor-2-anisol (*o'*-Chlor-*m*-anisidin), Bild. aus *m'*-Nitro-*o*-anisidin, Eig., Acetylverb. *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2625.

Chloranisidin (von Herold) Erkenn. als Amino-2-chlor-5-anisol *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2624.

Chlor-2-tolylhydroxylamin-4, Bild. bei d. Einw. von HCl auf *p*-Nitrosotoluol *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* I 219, 221.

C_7H_8ONBr Amino-2-brom-4-anisol, Bild., Eig. *F. Reverdin, F. Düring* I 161 Anm.

Amino-4-brom-2-anisol, Bild., Eig. *F. Reverdin, F. Düring* I 161 Anm.

$C_7H_8ON_2S$ *m*-Oxyphenyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2115.

$C_7H_8O_3N_2S$ Benzal-hydrazinsulfosäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *R. Stollé* I 799.

$C_7H_9ON_4Br$ Dimethyl-3,7-oxy-2-brom-6-dihydropurin-1,6 (Brom-desoxytheobromin), Bild, Eig., Anal., Umlager. in Dimethyl-3,7-oxy-2-purin-bromhydrat *J. Tafel* 3 3199.

$C_7H_{10}O_2N_2S$ Aminothiazyl-*i*-buttersäure. — Methylester, Bild. aus α-Dimethyl-γ-cyan-acetessigester, Eig., Anal. *M. Conrad, R. Gast* I 138.

$C_7H_{15}O_5NS_2$ Nitrosoaceton-diäthyldisulfon (Nitroso-sulfonal), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* I 1246.

$C_7H_{17}O_3NS_2$ Aminoaceton-diäthyldisulfon (Amino-sulfonal), Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von N_2O_3 *Th. Posner* I 1244; Derivate u. Homologe, Einw. von K-Cyanat, Rhodankalium, CS_2, Phenylsenföl; Benzoylverb. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2749.

C_8-Gruppe.

C_8H_{10} Aethyl-benzol, Einw. von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* I 434; Ueberf. in *p*-Aceto- u. *p*-Propionyl-Aethylbenzol *A. Klages, G. Lickroth* 2 1558; Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 2 1821.

m-Xylol, Ueberf. in Dimethyl-1,3-äthyl-5-benzol *L. Gattermann S. Fritz, K. Beck* I 1126; Bild. aus *p*-Aceto-*m*-xylol *A. Klages, G. Lickroth* 2 1562; Acetylir. u. Benzoylir. mittels $FeCl_3$ *N. Meissel* 2 2419; Einw. von K-Persulfat

C. Moritz, R. Wolffenstein 2 2532; Ueberf. in Dibrom-4,6-*m*-xylol *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3312.

o-Xylol, Einw. von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2531.

p-Xylol, Verh. gg. *tert.* Butylchlorid + $AlCl_3$ *N. Meissel* 2 2421; Einw. von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2532.

C_8H_{16} Aethyl-*cyclo*-hexan (Aethyl-naphten), Bild. aus Chlor-*cyclo*-hexan u. Zinkäthyl., Eig., Anal. *N. Kursanoff* 3 2973.

Camphocean, Definit., Derivate *W. Jagelki* 2 1505.

C_8H_{18} Di-*i*-butyl, Verh. gg. Salpetersäure *W. Markownikoff* 2 1443.

S II

$C_8H_4O_3$ Phtalsäureanhydrid, Ueberf. in Aethylidenphtalid *J. Gottlieb* 1 958; Condensat.: mit *o*-Tolylessigsäure *F. Bethmann* 1 1104; mit *m*-Aminophenol; Einw. auf Anilin in indiff. Lösungsmitteln *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2118.

$C_8H_6O_2$ Benzoylformaldehyd. — Phenylhydrazon, Bild. aus Benzoylessigester u. Diazobenzol *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 2883.

Cumaranon (Ketocumaran), Derivate d. — *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 309; *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 315; *F. Herstein, St. v. Kostanecki* 1 318; *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 321; *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1030; *St. v. Kostanecki, A. Różycki* 2 2257; *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2260; Darst. von — u. analog. Verbb. (aus Phenoxylessigsäure-*o*-carbonestern) *P. Friedländer* 2 1867.

Terephtalaldehyd, Condensat. mit Nitromethan *J. Thiele* 1 1295.

$C_9H_8O_3$ Benzoylameisensäure. — Phenylhydrazon, Einw. von Acetamino-benzoldiazoniumchlorid *E. Wedekind* 2 1919.

Piperonal, Condensat.: mit Resacetophenon-mono-Aethyl- u. Methyl-Aether *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 309; mit *o*-Oxyacetophenon *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 315; Einw. auf Phloracetophenondimethyläther *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2266.

$C_9H_6O_4$ Phtalsäure, Anilinsalze substituirt. — u. Verh. ders. beim Erhitzen *C. Graebe, J. Buenzod* 2 1991. — Phtalanil s. $C_{14}H_9O_2N$. — Phtalimid s. $C_8H_5O_2N$. — Diäthylester, Condensat. mit Glutarsäureestern *W. Dieckmann* 2 2227. — Monoanilid (Phtalanilsäure), Bild. aus Phtalsäureanhydrid u. Anilin, Eig., Anal. *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2123.

$C_9H_6O_5$ Oxy-4-phtalsäure. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Graebe, J. Buenzod* 2 1993.

$C_9H_6O_6$ Resorcin-2,4 (od. -4,6)-dicarbonsäure (α-Resodicarbonsäure), Bild. aus Resorcintricarbonsäureester u.

aus β-Resorcilsäure, Eig., Anal., Monoäthyl- u. Diäthyl-Ester, Constitut. *G. Errera* 3 2796.

$C_8H_6N_2$ Phtalazin, Bild. aus Chlor-4-phtalazin, Eig., Anal. von Salzen *V. Paul* 2 2015.

$C_8H_6N_4$ Methyl-3-indazoltriazolen, Bild., Eig. *E. Bamberger* 2 1796.

C_8H_7N Benzylcyanid, Isolir. aus d. äther. Oel u. den Glucosiden von Tropaeolum majus u. Lepidium sativum *J. Gadamer* 2 2387; Condensat. mit *p*-Nitroso-Dimethylanilin u. -Diäthylanilin *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2344.

Indol, Vork. im äther. Jasminblüthenöl (u. Orangenblüthenöl); Isolir. mittels d. Pikrats od. d. $NaHSO_3$-Verb., Eig., Anal. *A. Hesse* 3 2612.

C_8H_8O Acetophenon, Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1886; Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1556; *p*-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* 2 1814; Condensat.: mit α-Methylzimmtaldehyd *M. Scholtz* 2 1938; mit *p*-Toluylaldehyd u. *m*-Nitro-*p*-toluylaldehyd *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2283. — Verb. mit Arsensäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1550, 1557. — Verb. mit Phosphorsäure, Spalt. dch. Anilin *dies.* 2 1556.

m-Methyl-benzaldehyd, Bild. bei d. Oxydat. von *m*-Xylol mit K-Persulfat, Eig., Anal. d. Phenylhydrazons *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2533.

Phenyl-acetaldehyd, Bild. aus Aethylbenzol, Eig., Anal. d. Phenylhydrazons *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 434.

p-Tolylaldehyd, Derivate d. —: Na-Bisulfit-Verb., Phenylhydrazon, *p*-Sulfophenylhydrazon, Hydrazon, *o*- u. *p*-Nitrophenylhydrazon, *o*-Nitro-*p*-sulfophenylhydrazon, Condensationsprod. mit *m*- u. *p*-Nitranilin, *m*-Nitro-*m*- u. -*p*-Xylidin, Dimethylanilin, Nitrir., Ueberf. in *p*-Methylzimmtsäure *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1285; Condensat. mit Aceton u. Acetophenon *dies.* 2 2282.

$C_8H_8O_2$ γ-*cyclo*-Heptatriëncarbonsäure, Elektr. Leitfähigk. *R. Willstätter* 2 1640.

δ-*cyclo*-Heptatriëncarbonsäure, Elektr. Leitfähigk. *R. Willstätter* 2 1640.

Furfural-aceton, Eig., Ueberf. in Acetonyl-lävulinsäure *E. A. Kehrer, P. Igler* 1 1177; Reduct. zu α-Furylbutanon-3 u. Di-α-furyl-4,5-octandion-2,7 *C. Harries, F. Kaiser* 1 1320.

m-Homo-*p*-oxy-benzaldehyd, Bromir. *K. Auwers, H. Burrows* 3 3040.

o-Methoxy-benzaldehyd (Methylsalicylaldehyd), Condensat. mit Acetondicarbonsäure *P. Petrenko-Kritschenko* 1 810.

p-Methoxy-benzaldehyd [(Anisaldehyd), Condensat.:

mit *o*-Oxy-Acetophenon *F. Herstein, St. v. Kostanecki* 1 318; mit Resacetophenon-mono-Methyläther u. -Aethyläther *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 322; mit Aceto-2-naphtol-1 *E. Keller, St. v. Kostanecki* 1 1035; Farbreact mit Methylheptenon *E. u. H. Erdmann* 1 1218 Anm.; Condensat. mit Chinacetophenon-Monoäthyl- u. -Diäthyl-Aether *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1927; Verh. d. Oxims gg. NH_3 *A. Hantzsch* 3 3076.

Orcylaldehyd, Bild. aus Orcin, Aldimid *L. Gattermann, M. Koebner* 1 279.

m-Oxyacetophenon, Condensat. mit Benzaldehyd *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1924.

o-Oxyacetophenon, Condensat.: mit Piperonal *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 315; mit Anisaldehyd *F. Herstein, St. v. Kostanecki* 1 318; mit Aethylsalicylaldehyd *St. v. Kostanecki, Bednarski* 1 320.

p-Oxyacetophenon, Condensat. mit Benzaldehyd *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1924.

o-Toluylsäure, Einw. von PCl_5 *A. Klages, G. Lickroth* 2 1561. — Chlorid, Bild., Eig., Einw. von Zinkmethyl *dies.* 2 1560.

$C_8H_8O_3$ Chinacetophenon, Condensat. d. Aethyläther mit Anisaldehyd *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1927. — Aethyläther, Darst. u. Condensat. dess. mit Benzaldehyd *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 327.

d-Mandelsäure, Krystallograph. Untersuch., opt. Verh., Eig., Löslichk. d. Cinchoninsalzes *E. Rimbach* 2 2385.

l-Mandelsäure, Bild. aus *racem.*-Mandelsäure bei d. Esterificir. mit Menthol, Eig. *W. Marckwald, A. McKenzie* 2 2134; krystallograph. Untersuch. u. Löslichk. d. Cinchoninsalzes *E. Rimbach* 2 2390.

racem. Mandelsäure, Spalt. dch. Esterificir. mit *l*-Menthol *W. Marckwald, A. McKenzie* 2 2132; Spalt. dch. Cinchonin, Schmp., Löslichk., Nachweis als *racem.* Verb. *E. Rimbach* 2 2385. — Aethylester, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864. — Amid, Bild. aus Benzaldehydcyanhydrin, Eig., Anal. *S. Minovici* 2 2206.

Methyl-4-oxy-2-benzoësäure (*γ*-Kresotinsäure), Bromir. *G. Errera* 3 2792.

p-Oxy-*m*-methoxy-benzaldehyd (Vanillin), Farbreact. mit Methylheptenon *E. u. H. Erdmann* 1 1218 Anm.; Nitrir. von Acet- — u. — -Methyläther *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3405.

Phenoxyl-essigsäure, Bild. von Ketocumaran aus — *P. Friedländer* 2 1867.

Resacetophenon, Condensat. d. Monoäthyläthers: mit Benzaldehyd u. Piperonal *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 309; mit Anisaldehyd *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 323.

$C_8H_8O_4$ Fisetol, Bild. d. Dimethyläthers aus Methoxy-3-pheno-γ-pyronolmethyläther, Eig., Anal., Phenylhydrazon dess., Darst. d. Dimethyläthyläthers *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 1026.

$C_8H_8O_5$ Anhydrid d. dreibasischen Hämatinsäure, Bild. aus d. zweibasischen Hämatinsäure, Eig., Reduct. *W. Küster* 1 677.

Methyl-2-furfuran-essig-4-carbonsäure-3, Bild., Eig., Ueberf. in Dimethyl-2,4-furfurancarbonsäure-3, Monoäthyl- u. Diäthyl-Ester *F. Feist, W. Mols* 2 1766.

$C_8H_8O_6$ Methyl-4-diketo-1,2-pentamethylendicarbonsäure-3,5. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit *o*-Phenylendiamin *W. Dieckmann* 2 1932.

Succinylobernsteinsäure. — Diäthylester, Derivate d. — *J. Guinchard* 2 1742.

$C_8H_8O_8$ Dianhydroäpfelsäure (Dimalsäureanhydrid, Malid), Bild., Eig., Anal., Constitut. Rückverwandl. in Aepfelsäure, Mol.-Gew., opt. Verh. *P. Walden* 3 2713. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. *ders.* 3 2708.

$C_8H_8N_2$ N-Cyan-methylanilin, Bild., Eig., Ueberf. in *asymm.* Methyl-phenyl-thioharnstoff *O. Wallach* 2 1873.

$C_8H_8Br_2$ Dibrom-4,6-xylol-1,3, Darst., Eig., Nitrir. *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3312.

$C_8H_9N_3$ Methyl-3-*Iz*-amino-indazol, Ueberf. in Methyl-3-indazoltriazolen *E. Bamberger* 2 1796.

$C_8H_{10}O$ *p*-Aethyl-phenol, Bild. aus Phenol u. Chlorkohlensäureäthylester in Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meissel* 2 2423.

Phenetol, Condensat. mit Bernsteinsäureanhydrid *S. Gabriel, J. Colman* 1 404.

as.-*m*-Xylenol, Constitut. u. Verh. d. alkaliunl. Phenolbromide aus — *K. Auwers* 3 2987; *K. Auwers, W. Hampe* 3 3005.

as.-*o*-Xylenol, Constitut. u. Verh. d. alkaliunl. Phenolbromide aus — *K. Auwers* 3 2987; *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3016; *K. Auwers, H. Burrows* 3 3034; Ueberf. in Tetrabrom-*m*-kresol *K. Auwers, H. Burrows* 3 3041; Einw. von Chloroform u. Alkali *K. Auwers* 3 3598.

p-Xylenol, Bild. aus Tribrom-*p*-xylenol, Carbanilsäureester *K. Auwers* 1 18.

$C_8H_{10}O_2$ *α*-Furyl-1-butanon-3, Bild., Eig., Anal., Natriumbisulfitverb., Semicarbazon, *p*-Bromphenylhydrazon, Oxim, Phenylhydrazon, Verh. gg. methylalkoh. Salzsäure *C. Harries, F. Kaiser* 1 1320.

Phenylglykol, Ueberf. in d. Methylenäther u. Rückbild. aus letzt., Nicht-Vork. dess. in äther. Jasminblüthenöl *A. Hesse, F. Müller* 1 566.

$C_8H_{10}O_3$ *d*- u. *l*-*Trans*-hexahydrophtalsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *A. Werner, H. E. Conrad* 3 3051.

$C_5H_{10}O_5$ Hämatinsäure, zweibasische, Berichtig. d. Formel $C_5H_{10}O_5$ in $C_5H_9O_4N$ *W. Küster* 1 677.

Säure $C_5H_{10}O_5$, Bild. aus d. Anhydrid d. dreibas. Hämatinsäure, Eig. *W. Küster* 1 682.

$C_6H_{10}O_6$ α,β-Diaceto-bernsteinsäure. — Diäthylester, Einw. von Benzoldiazoniumchlorid *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 2881.

Hämatinsäure, Dreibasische, Bild. d. Anhydrids d. — aus d. zweibas. Hämatinsäure *W. Küster* 1 677.

$C_6H_{10}O_9$ Anhydroäpfelsäure (Malomalsäure), Bild., Eig., opt. Verh., Verester., Ueberf. in *l*-Aepfelsäure, Ag-Salz, Constitut. *P. Walden* 3 2707, 2710.

$C_8H_{10}S$ *m*-Xylyl-mercaptan, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1147.

p-Xylyl-mercaptan, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1147.

$C_8H_{11}N$ Aethylanilin, Bild. aus Acetanilid, Anal. d. *p*-Nitronitrosoverb., Verh. d. Acetylverb. bei d. elektrolyt. Reduct. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 72.

Dimethylanilin, Oxydat. zu Dimethylanilinoxyd u. Rückbild. aus letzt. *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 344, 346; Bildungsgeschw. d. Azofarbstoffe aus — u. Diazobenzolsulfosäure, bezw. Benzoldiazoniumsalzen bei Ggw. versch. Säuren *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 356, 365, 374; Verh. gg. Jodalkyle u. *p*-Nitrobenzylchlorid *E. Wedekind* 1 512, 516; Azofarbstoff aus — u. diazotirt. *a*-Phenyl-aminobenzimidazol *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 904; Bild. aus —-Oxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1892, 1899, 1902.

m-Xylidin, Geschw. d. Diazotir. *A. Hantzsch, M. Schümann* 2 1698.

v-*m*-Xylidin, Isolir. aus techn. Xylidin, Eig., Derivate *M. Busch* 1 1008.

$C_8H_{11}N_3$ *C*-Methyl-*N*-phenyl-methylen-*cyclo*-triazan (Methylphenyl-*cyclo*-methenyltriazan), Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Reduct. *H. Vosswinckel* 2 2488, 3 2770.

$C_8H_{12}O$ Dimethyl-1,3-*cyclo*-hexenon-5, Ueberf. in *Bis*-Dimethyl-1,3-*cyclo*-hexenon-5 *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 423.

Dimethyl-3,5-Δ^2-*cyclo*-hexenon, Reduct. zum Tetramethyl-3,5,3',5'-diketo-1,1'-dihexahydrophenyl-3,3' *C. Harries, F. Kaiser* 1 1322; Ueberf. in d. Oxaminooxim u. Nitrosooxim *C. Harries, I. Matfus* 1 1340.

$C_8H_{12}O_2$ Aethyl-1,4-Δ^1-*cyclo*-pentencarbonsäure. — Amid, Zur Ident. mit Suberencarbonsäureamid *E. Buchner* 1 705; *R. Willstätter* 2 1638.

Δ^1-*Cyclo*-heptencarbonsäure (Suberencarbonsäure), Dissociationsconstante *R. Willstätter* 2 1638. — Amid, Schmp., Anal., z. Ident. mit d. Aethyl-1,4-Δ^1-*cyclo*-pentencarbonsäureamid *E. Buchner* 1 705; *R. Willstätter* 2 1638.

Dimethyl-5,5-dihydroresorcin-1,3, Ident. mit d. Säure

$C_{16}H_{24}O_4$ (aus Mesityloxyd u. Na-Malonester) von A. Crossley *D. Vorländer* 1 245; Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-5,5-brom-2-dihydroresorcin u. β,β-Dimethylglutarsäure *G. Komppa* 2 1421; Ueberf. in β,β-Dimethylglutarsäure *D. Vorländer, M. Kohlmann* 2 1879.

Δ^6-Tetrahydro-*o*-toluylsäure, Bild., Eig., Anal., Addit. von Br_2 und HBr *W. Sernow* 1 1171.

$C_8H_{12}O_4$ Acetonyllävulinsäure (Octandion-4,7-säure-1) Bild., Eig., Anal. *E. A. Kehrer, P. Igler* 1 1177.

cis-Hexahydrophtalsäure, Versuche z. Spalt. d. —, Eig., Anal. d. Chinin-, Coniin- u. K-Salzes *A. Werner, H. E. Conrad* 3 3054.

trans-Hexahydrophtalsäure, Spalt. d. *racem.* —, Chininsalze, Anhydride, Ester d. *d*- u. *l*- —, Eig., Anal. ders., Monomethylester u. Monoamid d. *racem.* — *A. Werner, H. E. Conrad* 3 3048.

Terpenylsäure, Bild. aus *cis*-, *cis-trans*-, *d-cis-trans*-Pinolglykol u. *cis*-Sobrerythrit *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2066.

$C_8H_{12}O_5$ Säure $C_8H_{12}O_5$, Bild. aus Camphersäure, Trenn. von Oxalsäure, Nichtbild. bei d. Oxydat. von α,β,β-Trimethylglutarsäure, opt. Verh., Spalt. in d. *d*- u. *l*-Säure mittels d. Chininsalze *L. Balbiano* 1 1018.

$C_8H_{12}O_6$ Dimethyl-tricarballylsäure, Bild. aus Camphoceandihydroxysäure, Eig., Constitut. *W. Jagelki* 2 1508.

$C_8H_{12}O_7$ Dimethylen-galactonsäure, Quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2846.

Dimethylen-gluconsäure, Quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2846.

$C_8H_{12}N_2$ *asymm.* Aethyl-phenyl-hydrazin, Benzolsulfonir. *E. Bamberger* 2 1804; Condensat. mit *p*-, *m*- u. *o*-Nitrobenzaldehyd *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3061.

o-Amino-dimethylanilin, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylverb. u. Ueberf. ders. in N-α-Dimethyl-benzimidazol *J. Pinnow* 2 1668; Bild. aus *o*-Nitrodimethylanilin, Eig., Anal., Salze, Benzoylverb., Diazotir. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1903.

p-Amino-dimethylanilin, Methylir. *J. Pinnow* 2 1405; Bild. aus Phenyl-μ-cyanazomethin-4-dimethylaminophenyl *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2345.

α-Methyl-*p*-tolyl-hydrazin, Darst., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Condensat. mit *p*-, *m*-, *o*-Nitrobenzaldehyd u. Salicylaldehyd *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3062.

as-m-Xylylhydrazin, Einw. auf Senföle *W. Marckwald* 1 1085.

v-m-Xylylhydrazin, Bild., Eig. *M. Busch* 1 1012.

$C_8H_{13}N$ α-Aethyl-β-phenyl-triazan, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Benzalverb. *H. Voswinckel* 2 2488.

$C_8H_{14}O$ Keton $C_8H_{14}O$ (von Noyes u. Harris) [Trimethyl-2,3,3-

cyclo-pentanon?], Bild. aus α-oxy-dihydro-*cis*-campholyt. Säure, Eig., Oxim, Einw. von Benzaldehyd *W. A. Noyes* 2 2289.

Methyl-heptenon, Trenn. von Citral u. Citronellal *F. Tiemann* 1 812, 823; Nachweis im Lemongrasöl *ders.* 1 834; Farbreactt. *E.* u. *H. Erdmann* 1 1218 Anm.

$C_8H_{14}O_2$ Hexahydro-*o*-toluylsäure, Darst., Eig., Bromir. — Anilid, Bild., Eig. *W. Sernow* 1 1167, 1173.

cis-Hexahydro-*o*-toluylsäure, Bild., Eig. — Anilid, Bild., Eig. *W. Sernow* 1 1172.

$C_8H_{14}O_3$ Oxy-1-hexahydro-*o*-toluylsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Sernow* 1 1169.

$C_8H_{14}O_4$ *i*-Amylmalonsäure. — Diäthylester, Vol. von Gemischen mit α-Brompropionsäureester *C. A. Bischoff* 2 1960.

i-Butyl-bernsteinsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Anhydrid, *p*-Tolilsäure, *p*-Tolil *Edv. Hjelt* 1 529.

α,β,β-Trimethyl-glutarsäure, Verh. gg. $KMnO_4$, Anal. d. Ca-Salzes *L. Balbiano* 1 1020.

$C_8H_{14}O_5$ Dimethylen-rhamnit, Quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2846.

$C_8H_{14}O_6$ Dimethylen-dulcit, Quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2846.

$C_8H_{15}N$ N,α,β-Trimethyl-tetrahydropyridin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Sachs* 1 63.

$C_8H_{16}O$ *i*-Amyl-aceton, Anlager. von Blausäure *K. Auwers* 3 2574.

$C_8H_{16}S_2$ Methyl-2-propyl-2-tetramethylen-1,3-disulfid, Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1385.

$C_8H_{17}N$ *d*-N-Aethyl-α-pipecolin, Bild., Eig., opt. Verh. *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* 2 2522.

racem. N-Aethyl-α-pipecolin, Bild., Eig., Anal., Spalt. mit *d*-Weinsäure *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* 2 2522.

α-Propylpiperidin (Coniin), Racem. Natur d. *inact.* — *A. Ladenburg* 2 1823; vgl. dageg. *H. W. Bakhuis Roozeboom* 2 2174; *J. S. Kipping, W. J. Pope* 2 2235; Verh. d. Chlorhydrats gg. Goldchlorid *G. Fenner, J. Tafel* 3 3227.

N-Propyl-piperidin, Darst., Eig., Anal. von Salzen, Einw. von H_2O_2, Rückbild. aus N-Propylpiperidin-oxyd, Bild. d. Sulfats aus N-Propylpiperidin-N-oxy-N-sulfosäureanhydrid *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2511.

$C_8H_{18}O$ *i*-Octylalkohol (Caprylalkohol), Vol. von Gemischen mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1959; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864. — Na-Verb., Bild., Eig., Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1952.

n-Octylalkohol, Vol. von Gemischen mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1959. — Na-Verb., Bild., Eig., Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *ders.* 2 1950.

$C_8H_{18}N_2$ α-Tetramethyl-β-amino-pyrrolidin, Bild., Eig. *H. Pauly, J. Rossbach* 2 2005.

$C_8H_{19}N$ Di-*i*-butyl-amin, Einw. von Aethylenoxyd *L. Knorr* 1 730.

§ III

$C_8H_2O_4Cl_4$ Tetrachlor-phtalsäure. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Graebe, J. Buenzod* **2** 1994.

$C_8H_2O_6Cl_2$ Dichlor-chinon-dicarbonsäure. — Diäthylester, Einw. von Piperidin u. Aethylanilin *J. Guinchard* **2** 1744.

$C_8H_2O_6J_2$ Dijod-chinon-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Piperidin u. Aethylanilin *J. Guinchard* **2** 1743.

$C_8H_3OBr_7$ Heptabrom-1',1',2',2',3,4,6-*as.*-*o*-xylenol, Allgem. üb. Constitut. u. Verh. d. — *K. Auwers* **3** 3001; Darst., Eig., Anal., Acetylverb. u. Reduct. ders. zu Tribrom-*o*-xylenolacetat, Einw. von Methyl- u. Aethyl-Alkohol *K. Auwers, H. Burrows* **3** 3034.

$C_8H_3O_2Br_5$ Pentabrom-1',1',3,4,6-*m*-homo-*p*-oxy-benzaldehyd, Bildd., Eig., Anal., Acetale, Acetylverb., Oxydat., Reduct., Ueberf. in Tribrom-3,4,6-*p*-oxy-phtalaldehyd *K. Auwers, H. Burrows* **3** 3037; vgl. *K. Auwers* **3** 3002.

$C_8H_3O_3Br_3$ Tribrom-3,4,6-*p*-oxy-phtalaldehyd, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *K. Auwers, H. Burrows* **3** 3043; vgl. *K. Auwers* **3** 3003.

Verb. $C_8H_3O_3Br_3$, Bild. aus Pentabrom-1',1',3,4,6-*m*-homo-*p*-oxy-benzaldehyd, Trenn. vom Tribrom-3,4,6-*p*-oxy-phtalaldehyd, Eig., Anal., Acetylverb. *K. Auwers, H. Burrows* **3** 3044; vgl. *K. Auwers* **3** 3004.

$C_8H_4O_4Cl_2$ Dichlor-2,5-terephtalsäure. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Graebe, J. Buenzod* **2** 1995.

Dichlor-3,4-phtalsäure. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Graebe, J. Buenzod* **2** 1994.

$C_8H_4O_6J_2$ Dijod-hydrochinondicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *J. Guinchard* **2** 1742.

C_8H_5ON Benzoylcyanid, Bild. aus Phenyl-*p*-cyan-azomethin-4-dimethylaminophenyl *P. Ehrlich, F. Sachs* **2** 2345.

$C_8H_5OBr_5$ Oxy-2-pentabrom-3,5,6,ω,ω'-xylol-1,4 (Tribrom-*o*-oxy-*p*-xylylenbromid), Bild. aus Pentabrom-1',3',4',2,5-*ps*-cumenol, Eig., Anal., Acetylverb. *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3593.

Oxy-4-pentabrom-2,5,6,ω,ω'-xylol-1,3 (Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenbromid), Allgem. üb. Constitut. u. Verh. d. — *K. Auwers* **3** 2989; Darst., Eig., Anal., Acetylverb. u. Reduct. zu Tribrom-*m*-xylenolacetat, Einw. von Ag- u. K-Acetat, wasserhalt. Aceton, Anilin, Piperidin, Oxydat., Methyläther *K. Auwers, W. Hampe* **3** 3005; Ueberf. in Tetrabrom-*o*-oxy-benzylbromid *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3595.

Oxy-4-pentabrom-3,5,6,ω,ω'-xylol-1,2 (Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromid, Pentabromid d. *as.*-*o*-Xylenols), Allgem. üb. Constitut. u. Verh. d. — *K. Auwers* **3** 2996; Darst., Eig., Anal., Acetylverb. u. Reduct. ders.,

Einw. von Methyl- u. Aethyl-Alkohol, wasserhaltig. Aceton, *o*-Toluidin, Anilin, Aethyläther *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3016; Bild. aus *m*-Oxy-tribrom-*o*-xylylbromid, Ueberf. in d. Diacetat d. *m*-Oxy-tribrom-*o*-xylylenbromhydrins, Oxydat. zu einem Oxykörper $C_8H_5O_2Br_3$ *K. Auwers, J. Broicher* **3** 3479, 3484; Ueberf. in Tetrabrom-*m*-oxy-benzylbromid *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3594.

$C_8H_5O_2Br_3$ Methyl-2-oxy-4-tribrom-3,4,6-benzaldehyd (Tribrom-*m*-homo-*p*-oxy-benzaldehyd), Bild., Eig., Anal., Benzoylverb., Oxim, Oxydat. *K. Auwers, H. Burrows* **3** 3038; vgl. *K. Auwers* **3** 3002.

$C_8H_5O_2Br_5$ Oxykörper aus d. Pentabromid d. *as.*-*o*-Xylenols, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *K. Auwers, J. Broicher* **3** 3484.

$C_8H_5O_2N$ Isatin, Z. Kenntn. d. — V. Mittheil. Condensat. d. — u. Acetyl-*ps*-isatins mit *p*-Aethoxy-*o*-phenylendiamin, Einw. von Aethyl-*o*-tolylendiamin *L. Marchlewski, L. G. Radcliffe* **2** 1869.

$C_8H_5O_3N$ Isatosäureanhydrid, Bezeichn. d. Kolbe'schen Isatosäure als —, Bildd., Darst. aus anthranils. Na u. Phosgen, Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., Verh. gg. Wasser, Soda, Methylalkohol *E. Erdmann* **2** 2159.

$C_8H_5O_4Cl$ Chlor-4-phtalsäure. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Grübe, J. Buenzod* **2** 1993.

$C_8H_5O_6N$ Nitro-3-phtalsäure, Bild. aus Nitroso-4-nitro-5-naphtol-1 *C. Grübe* **3** 2877. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Grübe, J. Buenzod* **2** 1992.

Nitro-4-phtalsäure, Bild. aus *Bz*-Nitro-4-*β*-hydrindon u. Nitro-4-homophtalsäure, Eig., Anal. d. Diäthylesters *F. Heusler, H. Schieffer* **1** 34. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Graebe, J. Buenzod* **2** 1993.

Nitro-5-*i*-phtalsäure. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Graebe, J. Buenzod* **2** 1995.

Nitro-terephtalsäure. — Anilinsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *C. Graebe, J. Buenzod* **2** 1994.

$C_8H_5N_2Cl$ Chlor-4-phtalazin, Eig., Anal. von Salzen, Einw. von HJ *V. Paul* **2** 2014.

$C_8H_6ON_2$ Phtalazon, Aethylir., Bild. aus Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat *V. Paul* **2** 2020.

$C_8H_6OBr_4$ Oxy-2-tetrabrom-3,5,6,*ω'*-xylol-1,4 (Tribrom-*m*-oxy-*p*-xylylbromid), Bild. aus Dibrom-*m*-oxy-*ps*-cumylbromid u. Dibrom-*p*-oxy-*ps*-cumylen-*o*-bromid, Eig., Anal., Ueberf. in Tribrom-*p*-xylenol *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3592.

Oxy-4-tetrabrom-3,5,6,*ω*-xylol-1,2 (Tetrabromid d. *as.*-*o*-Xylenols), Darst. aus d. Acetylverbb. d. Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohols, Acetylverb., Ueberf. in Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol, Oxydat. zum Tribrom-3,5,6-toluchinon *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3032.

Oxy-4-tetrabrom-3,5,6,ω'-xylol-1,2 (*m*-Oxy-tribrom-*o*-xylylbromid), Bild. aus Oxy-tribrom-*as.-o*-xylenol u. d. Methyläther d. *m*-Oxy-tribrom-*o*-xylylalkohols, Eig., Anal., Acetylverb., Verh. gg. Alkalien, Ueberf. in Tribrom- u. Pentabrom-*as.-o*-Xylenol, sowie *m*-Oxy-tetrabrombenzylbromid *K. Auwers, J. Broicher* 3 3478; vgl. *K. Auwers* 3 3449; Ueberf. in Tetrabrom-*m*-oxy-benzylbromid *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3594.

$C_8H_6O_2N_2$ *p*-Nitrobenzylcyanid, Condensat. mit Nitroso-Dimethylanilin, -Diäthylanilin u. -Monomethylanilin *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2346.

$C_8H_6O_2Br_2$ Methyl-2-oxy-4-dibrom-3,5-benzaldehyd (Dibrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd), Bild., Eig., Anal., Oxim, Oxydat., Ueberf. in Tetrabrom-*m*-kresol *K. Auwers, H. Burrows* 3 3040; vgl. *K. Auwers* 3 3002.

$C_8H_6O_2Br_4$ Oxy-4-tribrom-2,5,6-xylylenbromhydrin-1,3 (*p*-Oxy-tribrom-*m*-xylylenbromhydrin). — ω-Acetylverb., Bild., Eig. *K. Auwers, W. Hampe* 3 3006; vgl. *K. Auwers* 3 2992.

Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenbromhydrin-1,2 (*p*-Oxy-tribrom-*o*-xylylenbromhydrin), Bild., Eig., Anal., Methyl- u. Aethyl-Aether, ω-Acetylverb. u. Diacetylverb. Einw. von Anilin, HJ, Ueberf. in Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3019; vgl. *K. Auwers* 3 2996; Bild. von Acetylverbb. d. — aus Oxypentabrom-*as.-o*-xylenol *K. Auwers, J. Broicher* 3 3485. — Diacetylverb., Bild. aus d. Pentabromid d. *as.-o*-Xylenols, Eig., Ueberf. in d. Monomethyläther d. *m*-Oxytribrom-*o*-xylylenglykol-diacetats *dies.* 3 3479.

$C_8H_6O_3Br_2$ Methyl-2-oxy-4-dibrom-3,5-benzoësäure (Dibrom-*p*-oxy-*o*-toluylsäure), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, H. Burrows* 3 3041; vgl. *K. Auwers* 3 3002.

Methyl-4-oxy-2-dibrom-3,5-benzoësäure (Dibrom-*γ*-kresotinsäure), Bild. aus Methyl-oxy-trimesinsäure u. *γ*-Kresotinsäure, Eig., Anal. *G. Errera* 3 2791.

$C_8H_6O_4N_2$ *m*-ω-Dinitro-styrol, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 1 1294.

p-ω-Dinitro-styrol, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 1 1294.

C_8H_7ON Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril), Condensat. zu einer Verb. $C_{16}H_{12}ON_2$ *S. Minovici* 2 2206; Farbreact. mit Schwefelsäure *H. Schiff* 3 2701 Anm.

Oxindol, Bild. aus *o*-Nitrophenylacetanilid *A. König, A. Reissert* 1 785, 793.

C_8H_7OCl ω-Chlor-acetophenon, Einw. von NH_3, Na-Alkoholat u. KJ *C. Padl, H. Stern* 1 530, 532.

C_8H_7OBr ω-Brom-acetophenon, Einw. auf Triphenylphosphin *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1570.

$C_8H_7OBr_3$ Tribrom-2,4,6-phenetol, Bild. bei d. Nitrir. d. *p*-Bromphenetols, Eig. *F. Reverdin, F. Düring* 1 163.

Oxy-2-tribrom-3,5,6-xylol-1,4 (Tribrom-*p*-xylenol), Ident. d. alkalilösl. Dibrom-anhydro-*p*-oxy-pseudocumylalkohol-bromhydrats vom F. 180° (Ann. 301, 203) mit —, Reduct. zu *p*-Xylenol, Bild., Eig., Anal. d. Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *K. Auwers* 1 17; Bild. aus Dibrom-*ps*-cumenol, Dibrom-*p*-oxy-*ps*-cumylbromid u. *m*-Oxy-tribrom-*p*-xylylbromid, Eig. *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3592.

Oxy-4-tribrom-2,5,6-xylol-1,3 (Tribrom-*as*.-*m*-xylenol), Ueberf. in Tetrabrom-*o*-kresol *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3595. — Acetylverb., Bild. aus Tribrom-*p*-acetoxy-*m*-xylylenbromid, Eig., Anal. *K. Auwers, W. Hampe* 3 3006; vgl. *K. Auwers* 3 2994.

Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylol-1,2 (Tribrom-*as*.-*o*-xylenol), Bild. aus *m*-Oxy-tribrom-*o*-xylylbromid *K. Auwers, J. Broicher* 3 3479; Ueberf. in Tetrabrom-*m*-kresol *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3594. — Acetylverb., Bild. aus Tribrom-*p*-acetoxy-*o*-xylylenbromid, Eig., Anal. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3017; Bild. aus Heptabrom-1',1',2',2',3,4,6-*as*.-*o*-xylenol-acetat *K. Auwers, H. Burrows* 3 3035; vgl. *K. Auwers* 3 2998, 3002.

C_9H_7OJ *ω*-Jod-acetophenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Joddiphenacyl *C. Paal, H. Stern* 1 532; Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *ω*-Nitro-acetophenon *A. Lucas* 1 601.

$C_8H_7O_2N$ *ω*-Nitro-styrol, Darst., Eig., Anal. *J. Thiele* 1 1293.

$C_8H_7O_2N_3$ Phenyl-1-dioxy-3,5-triazol (Phenyl-1-urazol), Bild. aus Phenylsemicarbazid-*a*-carbonsäureester, Eig. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 13.

$C_8H_7O_2Br$ Phenyl-brom-essigsäure, Einw. von Phenyl-anilino-essigsäure, Condensat. d. Aethylesters mit Anthranilsäure *M. Henze* 3 3057.

$C_8H_7O_2Br_3$ Oxykörper aus Tribrom-*as*.-*m*-xylenol, Verh. gg. Essigsäureanhydrid *K. Auwers, J. Broicher* 3 3476.

Oxykörper aus Tribrom-*as*.-*o*-xylenol, Verh. gg. Essigsäureanhydrid, Eig., Anal. d. Monoacetyl- u. Diacetyl-Verb., Einw. von HBr auf letzt. *K. Auwers, J. Broicher* 3 3476; vgl. *K. Auwers* 3 3449.

Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylalkohol-1,2, Bild., Eig., Anal., Diacetyl- u. *ω*-Monoacetyl-Verb., Ueberf. in Tetrabrom-3,5,6,*ω*-*as*.-*o*-xylenol *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3031; *K. Auwers* 3 2999.

$C_8H_7O_3N$ *o*-Nitro-acetophenon, Reduct. zu *o*-Amino- u. *o*-Hydroxylamino-Acetophenon *R. Camps* 3 3232.

ω-Nitro-acetophenon, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Sälze d. *ω*-*i*-Nitroacetophenons *A. Lucas* 1 601; *A. Hantzsch, A. Veit* 1 623.

ω-*i*-Nitro-acetophenon, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Lucas* 1 603; Leitfähigk. d. Na-Salzes *A. Hantzsch, A. Veit* 1 623.

m-Nitro-*p*-toluylaldehyd, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Hydrazon, *p*-Nitrophenylhydrazon, *o*-Nitro-*p*-sulfophenylhydrazon, Condensat. mit *m*-Nitranilin *V. Hanslik, A. Bianchi* 1 1288; Condensat. mit Aceton u. Acetophenon, Ueberf. in *m*-Nitro-*p*-toluylidenacetat u. *p*-Methyl-*m*-nitrozimmtsäure *dies.* 2 2284.

$C_8H_7O_3Cl$ *m*-Chlor-anissäure (Methoxy-4-chlor-3-benzoësäure). — Amid, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1121.

$C_8H_7O_3Br$ *m*-Brom-anissäure (Methoxy-4-brom-3-benzoësäure). — Amid, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1121.

$C_8H_7O_3Br_3$ Oxy-4-tribrom-2,5,6-xylylenglykol-1,3, Bild., Eig., Anal., Acetylir., Dimethyl- u. Trimethyl-Aether *K. Auwers, W. Hampe* 3 3010; vgl. *K. Auwers* 3 2993. — ω,ω'-Diacetylverb., Bild., Eig., Einw. von HBr, Verseif., Oxydat. z. Tetrabrom-2,5,6,ω-toluchinon *K. Auwers, W. Hampe* 3 3007, 3010; vgl. *K. Auwers* 3 2993. — ω-Monoacetylverb., Bild., Eig., Anal., Oxydat. z. Tetrabrom-2,5,6,ω-toluchinon *K. Auwers, W. Hampe* 3 3008, 3015; vgl. *K. Auwers* 3 2994. — Triacetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, W. Hampe* 3 3009; vgl. *K. Auwers* 3 2994.

Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenglykol-1,2, Bild., Eig., Anal., Einw. von HBr, Dimethyl- u. Diäthyl-Aether, Triacetylverb. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3020; vgl. *K. Auwers* 3 2997.

$C_8H_7O_4N$ Isatosäure, Bild., Eig., Anal. d. Anhydrids, d. Monomethyl- u. Dimethyl-Esters, Constitut. d. Carboxylanthranilsäure methylesters von G. Schmidt *E. Erdmann* 2 2159.

o-Nitrophenylessigsäure. — Anilid, Bild., Eig., Anal., Reduct. *A. König, A. Reissert* 1 792.

m-Oxyphenyl-oxaminsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, Amid *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2117.

$C_8H_7O_5N$ Nitro-2-vanillin, Bild., Eig. Anal., Phenylhydrazon, Methyläther. — Acetylverb., Darst., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Verseif. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3407.

$C_8H_7O_6N_3$ *symm.* Trinitro-*m*-xylol, Addit. von K-Methylat *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3142.

C_8H_7NS Benzylsenföl, Isolir. aus d. äther. Oel von Tropäolum majus u. Lepidium sativum, Eig. *J. Gadamer* 2 2336.

o-Tolylsenföl, Einw.: auf Hydrazine *W. Marckwald* 1 1084; auf Diacetonamin *W. Traube, M. Schall* 3 3176.

p-Tolylsenföl, Einw.: auf Hydrazine *W. Marckwald* 1 1084; auf *o*-Amino-azotoluol *M. Busch, L. Hartmann* 3 2966.

$C_8H_8ON_2$ N-Methyl-benzimidazolon (Methyl-phenylenharnstoff), Bild., Eig., Anal., Methylir. *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2189.

$C_8H_8OBr_2$ Oxy-2-dibrom-4,6-xylol-1,3 (Dibrom-*v*-*m*-xylenol), Darst., Eig., Anal., Condensat. mit Formaldehyd *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3314.

$C_8H_8O_2N_2$ Phtalaldehydsäurehydrazon. — Jodäthylat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phtalazon *V. Paul* 2 2020.

$C_8H_8O_2N_4$ Diketo-1,4-benzo-disdihydropyrazol, Bild., Eig., Anal., Constitut., Diacetylverb., Diphenylhydrazon *H. v. Pechmann, E. Seel* 2 2295.

$C_8H_8O_2Br_2$ *m,m'*-Dibrom-*p*-methoxy-benzylalkohol, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, S. Daecke* 3 3378.

$C_8H_8O_3N_2$ Nitroso-phenylglycin, Verh. gg. alkoh. Salzsäure, Wasser u. Phenylhydrazin; Aethyläther *O. Fischer* 1 247.

$C_8H_8O_4N_2$ Phenylhydrazin-α,β-dicarbonsäure. — Diäthylester (Urethan d. Phenylhydrazinoameisensäureesters), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Säuren, Alkalien, Anilin *H. Rupe, H. Labhardt* 1 14.

$C_8H_8O_4N_4$ Nitroso-phenylsemicarbazid-α-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Verh. gg. Reductionsmittel *H. Rupe, H. Labhardt* 1 13.

$C_8H_8O_5N_2$ *o*-Nitrophenyl-nitroäthanol, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes Acetat *J. Thiele* 1 1294.

C_8H_9ON Acetanilid, s. C_6H_7N, Anilin, Acetylverb. d. —.

o-Amino-acetophenon, Darst., Eig., Condensat. mit Acetessigester, Benzoylessigester u. Bromessigester. — Acetylverb., Ueberf. in Oxychinoline *R. Camps* 3 3228, 3232.

Phenmorpholin, Verb., Vergl. mit N-Methyl-*o*-anisidin, Aufspalt. dch. erschöpf. Methylir. *L. Knorr* 1 732.

$C_8H_9ON_3$ O-Methyl-N-phenyl-N'-oxy-methenyl-*cyclo*-triazan (Phenyl-oxy-äthyliden-*cyclo*-triazan), Bild., Eig., Anal., Constitut., Reduct., Einw. von HCl u. HBr *H. Voswinckel* 2 2485.

C_8H_9OCl Chlor-2-phenetol, Bild., Eig., Nitrir. *F. Reverdin, F. Düring* 1 155.

Chlor-4-phenetol, Darst., Eig., Nitrir. *F. Reverdin, F. Düring* 1 153.

C_8H_9OBr Brom-4-phenetol, Darst., Eig., Nitrir. *F. Reverdin, F. Düring* 1 160.

$C_8H_9O_2N$ *o*-Acetophenylhydroxylamin (?), Bild., Eig. *R. Camps* 3 3232.

o-Aminophenylessigsäure. — Anilid, Bild., Eig., Anal. *A. König, A. Reissert* 1 785, 793.

Anilioessigsäure, Einw. von alkoh. Salzsäure, Wasser u. Phenylhydrazin auf die Nitrosoverb., Aethyläther ders. *O. Fischer* 1 247.

Formyl-*o*-anisidin, Bild., Eig., Anal., Methylir. *E. Diepolder* 3 3514.

$C_8H_9O_2N_3$ Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* 2 1813.

Nitroäthan-azo-benzol Bild. aus *i*-Nitroäthan *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3147.

$C_8H_9O_3N$ Nitro-3-phenetol, Bild. aus Amino-2-nitro-5-phenetol, Eig. *F. Reverdin, F. Düring* 1 165.

Nitro-4-phenetol, Bild. aus Amino-2-nitro-4-phenetol, Eig., *F. Reverdin, F. Düring* 1 164.

Nitroso-orcinmethyläther, Bild., Constitut., Reduct., Vergl. mit d. Nitroso-resorcin-monoäthyläthern *F. Henrich* 3 3419.

Nitrosoresorcin-monoäthyläther, Vergl. d. — von Kietaibl mit d. Nitroso-orcinmethyläthern, Auftreten in 2 versch. Formen *F. Henrich* 3 3421.

$C_8H_9O_3N_3$ Nitroso-*p*-nitro-äthylanilin, Nachweis von Aethylanilin dch. Ueberf. in —, Eig., Anal. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 72.

Phenylsemicarbazid-α-carbonsäure. — Aethylester, Bild. aus *asymm.* Phenylhydrazinoameisensäureester, Darst. aus Phenylsemicarbazid, Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-1-urazol (Phenyl-1-dioxy-3,5-triazol), Nitrosoverb. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 12.

$C_8H_9O_4N$ Biliverdinsäure, Ident. mit d. zweibas. Hämatinsäure *W. Küster* 1 680.

Hämatinsäure, Zweibasische, Berichtig. d. früh. Formel $C_8H_{10}O_5$, Darst. aus Hämatin u. Hämatoporphyrin, Eig., Anal., Ca-Salz, Ueberf. in d. Anhydrid $C_8H_8O_5$ d. dreibas. Hämatinsäure, Ident. mit Biliverdinsäure *W. Küster* 1 677.

$C_8H_9O_4N_3$ (α-)Dinitro-2,4-dimethylanilin, Z. Darst. d. — *J. Pinnow* 2 1666.

$C_8H_9O_5N_3$ Allocaffeïn, Bild., Verh. *E. Fischer* 1 496.

$C_8H_9O_7N_3$ Dinitrotoluol-nitromethylestersäure (*symm.* Trinitrotoluol-methylat), Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., elektr. Leitfähigk., K-Salz, Acetylverb. *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3140.

$C_8H_9NBr_2$ Amino-2-dibrom-4,6-xylol-1,3 (Dibrom-*v*-*m*-xylidin), Darst., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dibrom-*v*-*m*-xylenol *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3313.

$C_8H_9NS_2$ *p*-Tolyl-dithiocarbaminsäure, Bild., Eig., Anal. d. *p*-Toluidinsalzes, Umwandl. in Di-*p*-tolylthioharnstoff *A. Hugershoff* 2 2246.

$C_8H_9N_3S_2$ Phenyl-dithiobiuret, Einw. von Acetessigester, Monochloraceton u. Essigsäureanhydrid; Bild., Eig. Anal. d. Monoacetyl- u. Diacetyl-Prod. *E. Fromm, E. Philippe* 1 837, 844.

$C_8H_{10}ON_2$ Anisamidin, Condensat. mit Acetessigester u. Acetylaceton *S. Gabriel, J. Colman* 2 1527.

p-Nitroso-dimethylanilin, Bild. aus Dimethylanilinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1899; Condensat. mit Diphenylcarbinol u. *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol, Bild. von *p,p'*-Tetramethyldiamino-azoxybenzol *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2154: Condensat. mit Resorcin, Benzylcyanid u. *p*-Nitrobenzylcyanid, Einw. von alkoh. KOH *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2343.

Nitroso-N-Methyl-*p*-toluidin, Ueberf. in α-Methyl-*p*-tolyl-hydrazin *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3062.

$C_8H_{10}OS$ *o*-Aethoxy-thiophenol (Thioguäthol), Einw. auf Fluoresceïnchlorid *L. Gattermann* 1 1130; Bild., Eig., Anal., Aethyläther, Oxydat. zum *o,o'*-Diäthoxy-phenyldisulfid *ders.* 1 1148.

p-Aethoxy-thiophenol, Bild., Eig., Anal., Aethyläther, Oxydat. zum *p,p'*-Diäthoxy-phenyldisulfid *L. Gattermann* 1 1149.

p-Methoxy-*m*-thiokresol (Methyl-3-methoxy-6-thiophenol), Einw. auf Fluoresceïnchlorid *L. Gattermann* 1 1130; Bild., Eig., Anal., Methyläther, Oxydat. zum *p,p'*-Dimethoxy-*m,m'*-tolyldisulfid *ders.* 1 1149.

o-Methoxy-thiophenolmethyläther, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1147.

p-Methoxy-thiophenolmethyläther, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1148.

$C_8H_{10}O_2N_2$ *o*-Nitro-dimethylanilin, Bild. aus Dimethylanilinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 345; Bild., Eig., Anal., Pikrat, Reduct. *J. Pinnow* 2 1667; Bild. aus Dimethylanilinoxyd u. *o*-Nitranilin, Eig., Anal., Salze *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1897, 1902; Reduct. *dies.* 2 1905.

p-Nitro-dimethylanilin, Bild. aus Dimethylanilinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 345; Bild. aus Dimethylanilinoxyd, Eig., Anal. *dies.* 2 1896.

$C_8H_{10}O_2N_4$ Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-purin (Caffeïn), Elektrolyt. Reduct. zu Desoxycaffeïn *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 75; Geschichte d. —, Bildd., Constitut., Entsteh. aus Thiocaffeïn *E. Fischer* 1 442, 471; Verh. im thier. Organismus, Bild. von Methyl-8-xanthin aus — *M. Albanese* 2 2280; Abbau im Organismus d. Hundes *M. Krüger* 3 2818; alkalimetr. Bestimm. *H. M. Gordin* 3 2875; elektrolyt. Reduct. zu Desoxycaffeïn, Bild. aus Dimethyl-3,7-oxy-2-purin-methylhydroxyd, Eig., Anal. *T. B. Baillie, J. Tafel* 3 3206, 3219; Abbau im Organismus d. Kaninchens *M. Krüger* 3 3336.

Trimethyl-1,7,9-dioxy-2,6-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 474.

Trimethyl-1,7,9-dioxy-6,8-purin, Bild. aus Trimethyl-1,7,9-dioxy-6,8-chlor-2-purin *E. Fischer, F. Ach* 1 255.

Trimethyl-3,7,9-dioxy-2,8-purin, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 474; Bild. aus Methyl-3-dioxy-2,8-purin *E. Fischer, F. Ach* 3 2737.

$C_8H_{10}O_2S$ *m*-Xylolsulfinsäure, Darst., Eig., Anal., Reduct. zu *m*-Xylylmercaptan *L. Gattermann* 1 1141, 1147.

p-Xylolsulfinsäure, Darst., Reduct. zu *p*-Xylylmercaptan *L. Gattermann* 1 1141, 1147.

$C_8H_{10}O_2Hg$ *o*-Phenetylquecksilberhydroxyd. — Jodid, Bild. aus *o*-Oxyphenylquecksilberhydroxyd, Eig., Trenn. von *o*-Quecksilberdiphenetyl *O. Dimroth* 1 763.

$C_8H_{10}O_2N_2$ Amino-2-nitro-4-phenetol, Darst. aus *o*-Phenacetin, Eig., Anal. d. Acetylverb., Ueberf. in Nitro-4-phenetol *F. Reverdin, F. Düring* **1** 164.

Amino-2-nitro-5-phenetol, Darst., Eig., Anal. d. Acetylverb., Ueberf. in Nitro-3-phenetol *F. Reverdin, F. Düring* **1** 164.

Amino-4-nitro-3-phenetol, Ueberf. in Nitro-3-chlor-4-phenetol *F. Reverdin, F. Düring* **1** 157.

$C_8H_{10}O_3N_4$ Trimethyl-1,3,7-harnsäure (Hydroxycaffein), Geschichte d. —, Bildd., Umwandll. *E. Fischer* **1** 465; Bild. aus ζ-Methylharnsäure u. Methyl-3-dioxy-2,8-chlor-6-purin, Eig., Anal. *E. Fischer, F. Ach* **3** 2731, 2739.

Trimethyl-1,3,9-harnsäure, Bildd., Spalt. *E. Fischer* **1** 466.

Trimethyl-1,7,9-harnsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer, F. Ach* **1** 256; Bildd. *E. Fischer* **1** 466.

Trimethyl-3,7,9-harnsäure, Geschichte d. —, Bildd., Eig., Ueberf. in Tetramethylharnsäure u. Dimethyl-7,9-oxy-8-dichlor-2,6-purin *E. Fischer* **1** 466; Bild. aus Trimethyl-3,7,9-dioxy-2,8-jod-6-purin (?), Eig., Anal. *E. Fischer, F. Ach* **3** 2739.

$C_8H_{10}O_3S$ *p*-Methoxytoluol-*m*-sulfinsäure, Darst., Eig., Anal., Reduct. zum *p*-Methoxy-*m*-thiokresol, Oxydat. zur *p*-Methoxytoluol-*m*-sulfosäure *L. Gattermann* **1** 1144, 1149, 1155.

o-Phenetolsulfinsäure, Darst., Eig., Anal., Reduct. zu *o*-Aethoxy-thiophenol, Oxydat. zu *o*-Phenetolsulfosäure *L. Gattermann* **1** 1143, 1148, 1154.

p-Phenetolsulfinsäure, Darst., Eig., Anal., Einw. von N_2O_3, Reduct. zu *p*-Aethoxy-thiophenol, Oxydat. zu *p*-Phenetolsulfosäure *L. Gattermann* **1** 1144, 1149, 1155.

$C_8H_{10}O_4S$ *p*-Methoxytoluol-*m*-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes, Chlorids, Amids u. Anilids *L. Gattermann* **1** 1155.

o-Phenetolsulfosäure, Darst. aus *o*-Phenetolsulfinsäure, Eig., Anal. d. K-Salzes, Chlorids, Amids, Anilids u. Phenylhydrazids *L. Gattermann* **1** 1154.

p-Phenetolsulfosäure, Darst. aus *p*-Phenetolsulfinsäure, Anal. d. K-Salzes, Eig. d. Chlorids, Amids u. Anilids *L. Gattermann* **1** 1155.

p-Tolyl-carbinolsulfosäure. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1286.

$C_8H_{10}N_2S$ *asymm.* Methyl-phenyl-thioharnstoff, Bild., Eig. *O. Wallach* **2** 1874.

o-Tolyl-thioharnstoff, Einw. von Acetanhydrid, Anal. u. Umlager. d. Acetylverb. *A. Hugershoff* **3** 3659.

p-Tolyl-thioharnstoff, Einw. von Acetanhydrid, Anal. u. Umlager. d. Acetylverb. *A. Hugershoff* **3** 3660.

o-Tolyl-*i*-thioharnstoff. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Hugershoff* **3** 3659.

p-Tolyl-*i*-thioharnstoff. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Hugershoff* 3 3660.

$C_8H_{11}ON$ Amino-2-phenetol (*o*-Phenetidin), Chlor-, Brom-, Nitro-Derivate d. — u. Azofarbstoffe ders. *F. Reverdin, F. Düring* 1 153. — N-Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Chlorir., Nitrir., Bromir. *F. Reverdin, F. Düring* 1 154, 159.

Amino-4-phenetol (*p*-Phenetidin), Chlor-, Brom-, Nitro-Derivate d. — u. Azofarbstoffe ders. *F. Reverdin, F. Düring* 1 154; Einw. auf γ-Brom-α-dimethyl-acetessigester *M. Conrad, K. Hock* 1 1208; Einw. von CS_2 *A. Hugershoff* 3 2247. — Acetylprod. (Phenacetin), Chlorir., Nitrir., Bromir. *F. Reverdin, F. Düring* 1 154.

m-Dimethylamino-phenol, Condensat. mit Acetessigester u. α-Aethylacetessigester *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3690; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3682.

o-Dimethylamino-phenol, Darst. aus o-Aminophenol *J. Pinnow* 2 1405; Bild. aus Dimethylanilinoxyd, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1895, 1902.

p-Dimethylamino-phenol, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. Acetessigester *H. v. Pechmann* 3 3682 Anm.

Dimethylanilinoxyd, Darst., Eig., Anal., Constitut., Mol.-Gew., Salze, Reduct. zu Dimethylanilin, Einw. von N_2O_3, KJ u. $FeSO_4$, Condensat. mit Benzaldehyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 344, 346; Einw. von SO_2, N_2O_3, Jodmethyl, Formaldehyd, Vergl. mit Dimethylanilin, Darst., Sesquijodid *dies.* 2 1882, 1890, 1899; Einw. von SO_2 vgl. auch *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2510.

Methylamino-2-anisol (N-Methyl-*o*-anisidin), Verh., Vergl. mit Phenmorpholin *L. Knorr* 1 732; Bildd., Eig., Anal., Benzolsulfonderivat, Ueberf. in Methyl-*o*-aminophenol *E. Diepolder* 3 3514.

$C_8H_{11}ON_3$ C-Methyl-N-phenyl-N'-oxy-methylen-*cyclo*-triazan (Methylphenyl-oxy-*cyclo*-methenyltriazan), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Reduct., Na-Salz u. Methylir. dess. *H. Voswinckel* 2 2486, 3 2770.

$C_8H_{11}O_2N$ Amino-orcinmethyläther. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in μ-Methyl-methoxy-toluoxazol *F. Henrich* 3 3420.

$C_8H_{11}O_2N_3$ α,β-Dimethyl-*p*-nitrophenylhydrazin. — β-Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* 2 1812.

$C_8H_{11}O_2N_5$ Trimethyl-1,3,7-amino-8-dioxy-2,6-purin (Aminocaffein), Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 483.

$C_8H_{11}O_2Br$ Dimethyl-5,5-brom-2-dihydroresorcin-1,3, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β,β-Dimethylglutarsäure *G. Komppa* 2 1424.

$C_8H_{11}O_3N_7$ Verb. $C_8H_{11}O_3N_7$, Bild. aus Methyl-4-amino-2-chlor-6-, sowie Methyl-4-amino-6-chlor-2-Pyrimidin u. Harnstoff, Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 3 2927.

$C_8H_{11}N_3S$ Methyl-4-phenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn-* u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1084.

$C_8H_{12}ON_2$ *p*-Aethoxy-*o*-phenylendiamin (*o*-Amino-phenetidin) Condensat. mit Isatin u. Acetyl-*ps*-Isatin *L. Marchlewski, L. G. Radcliffe* 2 1869; Darst., Einw. von Phosgen, Essigsäure- u. *i*-Valeriansäure-Anhydrid *G. Cohn* 2 2240.

$C_8H_{12}ON_4$ Trimethyl-1,3,7-oxy-2-dihydropurin-1,6 (Desoxycaffeïn), Bild., Eig., Anal., Hydrat, Salze, Constitut. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 69, 75; Darst. aus Caffeïn, Eig., Mol.-Gew., Constitut., Spalt., Bromir., Oxydat., Verh., Salze, Jodmethylat, Bild. aus Dimethyl-3,7-oxy-2-purin-methylhydroxyd-1 *dies.* 3 3206, 3220.

$C_8H_{12}O_2N_4$ Dimethyl-3,7-oxy-2-purin-methylhydroxyd, Bild. aus Desoxycaffeïn u. Dimethyl-3,7-oxy-2-purin, Eig., Anal., Bromid, Chlorid u. and. Salze, Verh. beim Erhitzen *T. B. Baillie, J. Tafel* 3 3207, 3214, 3216.

Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-dihydropurin-1,6, Bild., Eig., Umwandl. in Dimethyl-3,7-oxy-2-purin-methylhydroxyd-1 *T. B. Baillie, J. Tafel* 3 3207, 3216.

$C_8H_{12}O_2N_6$ Trimethyl-1,3,7-hydrazino-8-dioxy-2,6-purin (Hydrazino-caffeïn), Bild., Verh. gg. $CuSO_4$-Lösung *E. Fischer* 1 484.

$C_8H_{12}O_2Br_2$ Dibrom-1,6-hexahydro-*o*-toluylsäure, Bild., Eig., Anal. *W. Sernow* 1 1172.

$C_8H_{12}O_4N_2$ Tetraacetyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. *R. Stollé* 1 796.

$C_8H_{12}O_5S$ *α*-Furyl-1-oxy-3-butan-sulfosäure-3, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *C. Harries, F. Kaiser* 1 1320.

$C_8H_{13}O_2N$ Nitroso-3-dimethyl-3,5-Δ^3-*cyclo*-hexenon-1.—Oxim, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, I. Matfus* 1 1340.

$C_8H_{13}O_2Br$ Brom-1-hexahydro-*o*-toluylsäure, Darst., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Wernádsky), Verh. gg. Wasser u. Alkalien. — Bromid, Bild., Eig. *W. Sernow* 1 1168.

Δ^6-Tetrahydro-*o*-toluylsäurehydrobromid, Bild., Eig. *W. Sernow* 1 1172.

$C_8H_{14}O_2N_2$ Nitroso-3-dimethyl-3,5-Δ^3-*cyclo*-hexenonoxim-1, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, I. Matfus* 1 1340.

$C_8H_{14}O_2N_4$ Tetramethylureïdin, Bild. aus Tetramethylharnsäure *E. Fischer* 1 497.

$C_8H_{14}O_2S$ *α*-Aethyl-*β*-thioäthyl-*i*-crotonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *Th. Posner* 3 2808.

$C_8H_{14}O_4S_2$ Diäthylendisulfid-thetinacetat, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* 3 2904.

$C_8H_{14}N_2S$ Allyl-Pyrrolidin-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Umlager. in *α*-Methyl-*μ*-pyrrolidyl-thiazolin *J. Schlinck* 1 956.

α-Methyl-*μ*-pyrrolidyl-thiazolin (Allyl-Pyrrolidin-*ψ*-Thioharnstoff), Bild., Eig., Anal. von Salzen *J. Schlinck* 1 956.

$C_8H_{15}ON$ N-Propienyl-piperidin, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. H_2O_2 *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2519.

$C_8H_{15}O_2N$ Dimethyl-3,5-Δ^3-*cyclo*-hexenon-hydroxylamin. — Oxim, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, I. Matfus* 1 1340.

Piperido-β-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 727.

$C_8H_{15}O_2Br$ α-Brompropionsäure-*l*-amylester, Bild., Eig. *P. Walden* 3 2704.

$C_8H_{15}O_6N$ Di-*l*-erythrose-imid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl* 3 3671.

$C_8H_{15}O_6N_3$ Trinitro-di-*i*-butyl, Bild., Eig., Constitut. *W. Markownikoff* 3 1443.

$C_8H_{16}O_2N_2$ Dimethyl-3,5-Δ^3-*cyclo*-hexenon-oxaminooxim, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zur Nitrosoverb. *C. Harries, I. Matfus* 1 1340.

$C_8H_{16}O_2S_2$ β-Dithioäthylbuttersäure, Bild., Eig., Ueberf. in β-Thioäthyl-*i*-crotonsäure. — Aethylester (Acetessigestermercaptol), Bild., Eig., Anal., Verseif. *Th. Posner* 3 2805.

$C_8H_{16}O_4S_2$ Methyl-2-propyl-2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1385.

$C_8H_{16}N_2S$ μ-Aethyl-Pentylen-ψ-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats *E. Jänecke* 1 1102.

$C_8H_{17}ON$ N-Propylpiperidin-oxyd, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats, Einw. von HCl, N_2O_3, SO_2, Verh. beim Erhitzen *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2512.

$C_8H_{17}ClS_2$ Methyl-α-chloräthylketonäthylmercaptol, Bild., Eig., Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2755.

$C_8H_{19}O_3N$ N-β-Oxäthylamino-acetal, Bild., Eig., Ueberf. in Aethoxy-3-morpholin *L. Knorr* 1 729.

$C_8H_{21}ON$ Tetraäthylammoniumhydroxyd. — Jodid, Löslichk. elektr. Leitfähigk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2, Leitfähigk. in Wasser bei 0° *P. Walden* 3 2864.

S IV

$C_8H_5OBr_3J_2$ Oxy-4-tribrom-2,5,6-xylylenjodid-1,3 (Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenjodid), Darst., Eig., Anal. *K. Auwers, W. Hampe* 3 3007; vgl. *K. Auwers* 3 2994.

Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenjodid-1,2 (Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenjodid), Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Einw. von wasserhalt. Aceton, Na-Acetat *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3028; *K. Auwers* 3 2998.

$C_8H_6O_2Br_3J$ Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenjodhydrin-1,2 (Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenjodhydrin), Bild., Eig., Anal., Aethyläther, Acetylverb. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3030.

$C_8H_7O_2NBr_2$ Nitro-2-dibrom-4,6-xylol-1,3, Darst., Eig., Reduct. *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3313.

$C_8H_8ON_3Cl$ C-Methyl-N-chlorphenyl-N'-oxy-methenyl-*cyclo*-triazan (Chlorphenyl-äthyliden-oxy *cyclo*-triazan), Bild., Eig., Anal. *H. Voswinckel* 2 2487, 3 2770.

$C_8H_8ON_3Br$ C-Methyl-N-bromphenyl-N'-oxy-methenyl-*cyclo*-triazan, Bild., Eig., Anal. *H. Voswinckel* 2 2488, 3 2770.

$C_8H_8O_2NCl$ *m'*-Chlor-*o*-formylanisidin, Bild., Eig., Anal. *E. Diepolder* 3 3515.

$C_8H_8O_3NCl$ Nitro-2-chlor-4-phenetol, Bild., Eig., Reduct. *F. Reverdin, F. Düring* 1 153.

Nitro-3-chlor-4-phenetol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Reverdin, F. Düring* 1 157.

Nitro-4-chlor-2-phenetol, Bild., Eig., Reduct. *F. Reverdin, F. Düring* 1 156.

Nitro-5-chlor-2-phenetol, Bild., Eig., Reduct. *F. Reverdin, F. Düring* 1 158.

$C_8H_8O_3NBr$ Nitro-2-brom-4-phenetol, Bild., Eig. *F. Reverdin, F. Düring* 1 160.

Nitro-4-brom-2-phenetol, Bild. aus Brom-4-phenetol, Eig., Anal., Reduct. *F. Reverdin, F. Düring* 1 160.

$C_8H_8N_3Br_3S$ *syn*-Methyl-4-*symm.*-tribromphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_8H_9ONCl_2$ Amino-4-dichlor-??-phenetol, Bild., Eig., Salze, Acetylverb. u. Anal. ders. *F. Reverdin, F. Düring* 1 154.

$C_8H_9O_2NS$ Benzolsulfodimethylenimid, Bild., Eig., Anal. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2037.

$C_8H_9O_2N_4Cl$ Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-chlor-8-purin (Chlorcaffeïn), Bild., Verh. *E. Fischer* 1 491.

Trimethyl-1,7,9-dioxy-6,8-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Trimethyl-1,7,9-harnsäure u. Trimethyl-1,7,9-dioxy-6,8-purin *E. Fischer, F. Ach* 1 254.

$C_8H_9O_2N_4Br$ Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-brom-8-purin (Bromcaffeïn), Bild., Verh. *E. Fischer* 1 491.

$C_8H_9O_2N_4J$ Trimethyl-3,7,9-dioxy-2,8-jod-6-purin (?), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Trimethyl-3,7,9-harnsäure *E. Fischer, F. Ach* 3 2739.

$C_8H_9O_3NS$ Dihydroindol-sulfosäure. — Na-Salz, Bild. aus Indol u. $NaHSO_3$, Eig., Rückbild. von Indol aus — *A. Hesse* 3 2613, 2615.

$C_8H_9O_3N_4Cl$ Dimethyl-1,9-oxymethyl-7-dioxy-6,8-chlor-2-purin, Bild., Eig., Ueberf. in Dimethyl-1,9-dioxy-6,8-chlor-2-purin *E. Fischer, F. Ach* 1 257.

$C_8H_9O_4NS_2$ Tropäolinsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Constitut., Spalt., Einw. von Na-Thiosulfat *J. Gadamer* 2 2338.

$C_8H_{10}ONCl$ Amino-2-chlor-4-phenetol, Bild., Eig., Salze, Acetylverb. *F. Reverdin, F. Düring* 1 154.

Amino-3-chlor-4-phenetol, Bild., Eig., Acetylverb. *F. Reverdin, F. Düring* 1 157.

Amino-4-chlor-2-phenetol, Bild. aus *o*-Phenetidin u. *p*-Phenacetin, Eig. *F. Reverdin, F. Düring* 1 155.

Amino-5-chlor-2-phenetol, Bild., Eig. *F. Reverdin, F. Düring* 1 158.

$C_8H_{10}ONBr$ Amino-2-brom-4-phenetol, Bild. aus *o*-Phenetidin u. *p*-Bromphenetol, Eig., Anal. d. Acetylverb., Salze *F. Reverdin, F. Düring* 1 159, 163.

Amino-4-brom-2-phenetol, Bildd., Eig., Salze *F. Reverdin, F. Düring* 1 158, 161. — Acetylverb. (Bromphenacetin), Prioritätsreclamat. bez. Darst. d. —, Constitut. *W. Vaubel* 2 1875.

$C_8H_{10}ON_3Cl$ C-Methyl-N-chlorphenyl-N'-oxymethylen-*cyclo*-triazan (Methyl-chlorphenyl-oxy-*cyclo*-methenyltriazan), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Oxydat. *H. Voswinckel* 2 2486, 3 2770.

$C_8H_{10}ON_3Br$ C-Methyl-N-bromphenyl-N-oxy-methylen-*cyclo*-triazan, Bild., Eig. *H. Voswinckel* 2 2483, 3 2770.

$C_8H_{10}O_2N_4S$ *syn*-Methyl-4-*m*-nitrophenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

syn-Methyl-4-*o*-nitrophenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

Methyl-4-*p*-nitrophenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* 1 1084.

Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-thio-8-purin (Thiocaffeïn), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Caffeïn *E. Fischer* 1 485 Anm.

$C_8H_{10}N_2ClS$ *syn*-Methyl-4-*m*-chlorphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

syn-Methyl-4-*o*-chlorphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_8H_{10}N_2BrS$ *syn*-Methyl-4-*m*-bromphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

Methyl-4-*p*-bromphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* 1 1084.

$C_9H_{11}ON_4Br$ Trimethyl-1,3,7-oxy-2-brom-6-dihydropurin-1,6 (Bromdesoxycaffeïn), Bild., Eig., Umlager. in Dimethyl-3,7-oxy-2-purin-methylbromid-1 *T. B. Baillie, J. Tafel* 3 3207, 3214.

$C_8H_{11}O_3NS$ Dimethylanilin-*o*-sulfosäure, Bild. aus Dimethylanilinoxyd, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1893; vgl. auch *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2511.

Dimethylanilin-*p*-sulfosäure, Bild. aus Dimethylanilinoxyd, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1892; vgl. auch *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2511.

$C_8H_{11}O_4Cl_3S_2$ Diäthylendisulfid-thetintrichloracetat, Bild., Eig., Anal., Ba-Salz *D. Strömholm* 3 2903.

$C_8H_{17}O_3NS$ N-Propylpiperidin-N-oxy-N-sulfosäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Umwandl. in N-Propylpiperidin-sulfat *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2512.

$C_8H_{17}O_4ClS_2$ Methyl-*a*-chloräthyldiäthylsulfon, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2755.

$C_8H_{18}ON_2S$ Aethyl-Oxyamyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal.,

Ueberf. in μ-Aethyl-Pentylen-ψ-thioharnstoff *E. Jänecke* **1** 1102.

$C_8H_{18}O_4N_2S_2$ β-Diäthylsulfonpropyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* **3** 2752.

$C_9H_{18}O_5N_2S_2$ β-Diäthylsulfonpropyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* **3** 2752.

C_9-Gruppe.

C_9H_6 Truxen, Bild. aus Brom-truxon, Eig., Anal., Oxydat. zu Tribenzoylenbenzol *W. Manthey* **2** 2476.

C_9H_8 Inden, Darst. von Homophtalsäure aus — *F. Heusler, H. Schieffer* **1** 29.

C_9H_{12} *ps*-Cumol, Ueberf. in Aceto-*ps*-cumol u. Rückbild. aus letzt. *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1563.

Mesitylen, Verh. gg. Säurechloride u. $AlCl_3$, Bild.: aus Mesitylencarbonsäure dch. Einw. von Säuren *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1552, 1555; aus Diaceto-mesitylen *dies.* **2** 1563; Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **2** 1821; Ueberf. in Mesitoylmesitylen u. Rückbild. aus letzt.; Bild. aus Benzoylmesitylen *M. Weiler* **2** 1910; Einw. von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* **2** 2532.

n-Propyl-benzol, Einw. von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* **2** 2533.

C_9H_{14} Campheniten, Bild., Eig., Constitut. *W. Jagelki* **2** 1503.

C_9H_{16} Campholen, Constitut. u. Oxydat. zu β-Dimethyllävulinsäure *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2082 Anm.

i-Geraniolen, Abbau dch. erschöpf. Bromir., Hydrobromid, Ueberf. in Hemellithol- u. *ps*-Cumol-Derivate *A. Baeyer, V. Villiger* **2** 2431, 2435.

9 II

$C_9H_4O_3$ Triketohydrinden (Indantrion), Bild., Eig., Anal. d. α,γ-Dioxims *F. Heusler, H. Schieffer* **1** 32.

$C_9H_8O_2$ Phenylpropiolsäure, Einw. von $POCl_3$, Ueberf. in Triphenyltrimesinsäuremonoanhydrid *Th. Lanser* **2** 2478.

$C_9H_8O_4$ Aesculetin, Synthese aus Oxyhydrochinonaldehyd, Eig., Anal. d. Diacetylverb. *L. Gattermann, M. Köbner* **1** 288.

Daphnetin, Synthese aus Pyrogallolaldehyd, Eig., Anal. d. Diacetylverb. *L. Gattermann, M. Köbner* **1** 287.

Oxy-3-pheno-γ-pyronol, Bild. aus Brasilin, Ident. mit d. Verb. $C_9H_8O_4$ von Schall u. Dralle, Spalt. d. Dimethyläthers in Fisetoldimethyläther u. Ameisensäure *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* **1** 1024.

$C_9H_6O_6$ Benzoltricarbonsäure-1,2,3(Hemimellithsäure), Bild. aus α-Hemellithylsäure, Eig., Salze *A. Baeyer, V. Villiger* **2** 2437.

Benzoltricarbonsäure-1,2,4 (Trimellithsäure), Bild. aus *p*-Xylylsäure u. Dimethyl-2,6-naphtochinon-1,4, Eig., Anal., Salze *A. Baeyer, V. Villiger* **2** 2436, 2445.

$C_9H_6O_8$ Resorcintricarbonsäure (Dioxy-trimesinsäure), Bild., Eig., Anal.; Salze d. — u. ihrer Aethylester; Amid d. Diäthylesters, Monoamid d. Säure u. Ba-Salz dess., Ueberf. in α-Resodicarbonsäure *G. Errera* 3 2793.

$C_9H_6O_9$ Phloroglucintricarbonsäure. — Triäthylester, Bild. bei d. Einw. von Na auf Malonester u. aus Acetontricarbonsäureester *R. Willstätter* 1 1274, 1285.

C_9H_7N Chinolin, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Einw. von Aldehyden auf —-Derivate, welche eine Methyl- od. Methylen-Gruppe in α- od. γ-Stell. enthalten *W. Königs* 3 3599. — Au-Salze, Bild., Eig., Anal. *G. Fenner, J. Tafel* 3 3227.

C_9H_8O Dihydrotruxon, Wahrscheinl. Ident. d. Verb. $C_{17}H_{14}O_2$ (von Leuckart) mit — *W. Manthey* 2 2475.

β-Hydrindon, Bild. aus Hydrindenglykol u. dessen Monomethyläther, Eig., Anal., Ueberf. in Anhydro-bis-β-hydrindon, Di-*i*-nitrosoverb., Nitrir. *F. Heusler, H. Schieffer* 1 30.

Zimmtaldehyd, Reduct. zu Hydrocinnamoïn *J. Thiele* 1 1296; p-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* 2 1814; Farbreact. mit Nitroprussidnatrium u. Piperidin od. Dimethylamin *L. Lewin* 3 3389.

$C_9H_8O_2$ Zimmtsäure. — Aethylester, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Condensat. mit Guanidin *W. Traube, R. Schwarz* 3 3164 Anm.

$C_9H_8O_3$ Benzoylessigsäure. — Aethylester, Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Constitut. d. — *W. Wislicenus* 3 2839 Anm.; Condensat. mit o-Aminoacetophenon *R. Camps* 3 3233.

Formyl-phenyl-essigsäure. — Aethylester, Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Constitut. d. — *W. Wislicenus* 3 2839.

$C_9H_8O_4$ Homophtalsäure, Darst. aus Inden, Eig., Anal. *F. Heusler, H. Schieffer* 1 29.

$C_9H_8O_5$ Methyl-4-oxy-6-benzoldicarbonsäure-1,3 (m-Oxyuvitinsäure), Bild. aus Methyl-oxy-trimesinsäureestern, Eig., Anal. *G. Errera* 3 2786.

Phenoxylessig-o-carbonsäure (Salicylessigsäure). — Methyl- u. Aethyl-Ester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Ketocumaran *P. Friedländer* 2 1868.

$C_9H_8N_4$ Dimethyl-2,4-indazoltriazolen, Bild., Eig., Anal., Salze, Kuppel. mit β-Naphtol *E. Bamberger* 2 1794.

$C_9H_8Br_4$ Dimethyl-2,3-tribrom-4,5,6-benzylbromid (Tetrabrom-hemillithol), Bild. aus *i*-Geraniolen, Eig., Ueberf. in Dimethyl-2,3-tribrom-4,5,6-benzylalkohol *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2435.

Dimethyl-3,4-tribrom-2,5,6-benzylbromid (Tetrabrom-*ps*-cumol), Bild. aus *i*-Geraniolen, Eig., Ueberf. in Dimethyl-3,4-tribrom-2,5,6-benzylalkohol *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2435.

C_9H_9N β-Methyl-indol (Skatol), Bild. aus C-o-Acetoanilino-essigester *R. Camps* 3 3234.

β-Phenyl-propionitril, Bild. aus d. äther. Oel u. d. Glucosid von Nasturtium officinale u. Barbaraea praecox *J. Gadamer* 2 2339.

$C_9H_{10}O$ m-Aceto-toluol, Bild., Eig., Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1559.

o-Aceto-toluol, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1561.

p-Aceto-toluol, Bild., Eig. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1557.

Propionylbenzol, Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1557.

$C_9H_{10}O_2$ p-Acetoanisol, Bild., Eig., Verh. gg. Phosphorsäure. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1559.

o-Aethoxy-benzaldehyd (Aethylsalicylaldehyd), Condensat.: mit o-Oxyacetophenon *St. v. Kostanecki, Bednarski* 1 320; mit Acetondicarbonsäure *P. Petrenko-Kritschenko* 1 811; mit Resacetophenonäthyläther *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1031; mit Aceto-2-naphtol-1 *D. Alperin, St. v. Kostanecki* 1 1037.

Benzylacetat, Vork. von Benzylalkohol u. — im Jasminblüthenöl, Sdp., Eig., Verseif., Trenn. von Phenylglykolmethylenäther *A. Hesse, F. Müller* 1 567; Verh. gg. $KMnO_4$, quantitat. Bestimm. von — u. Benzylalkohol neben einand. u. in Gemengen mit Linalool u. Linalylacetat, sowie im äther. Jasminblüthenöl *dies.* 1 773.

Dimethyl-2,3-benzoësäure (α-Hemellithylsäure), Bild. aus Dimethyl-2,3-tribrom-4,5,6-benzylalkohol, Trenn. von p-Xylylsäure, Eig., Anal., Salze, Oxydat. zur Hemimellithsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2437.

Dimethyl-2,4-benzoësäure (o,p-Xylylsäure), Bild. bei d. Einw. von Acetylchlorid u. $FeCl_3$ auf m-Xylol, Eig., Anal. *N. Meissel* 2 2420.

Dimethyl-3,4-benzoësäure (p-Xylylsäure), Bild. aus Dimethyl-3,4-tribrom-2,5,6-benzylalkohol, Trenn. von α-Hemillithylsäure, Eig., Anal., Oxydat. zu Trimellithsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2436.

Dimethyl-3,5-benzoësäure (Mesitylensäure), Bild. aus Mesitoyl-mesitylen. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Mesitylen *M. Weiler* 2 1910.

Dimethyl-4,5-oxy-2-benzaldehyd (m',p-Dimethylsalicylaldehyd), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers* 3 3598.

Hydrindenglykol, Darst. aus Theerölen, Eig., Anal., Ueberf. in β-Hydrindon, Monomethyläther *F. Heusler, H. Schieffer* 1 30.

Phenylglykol-methylenäther, Nicht-Vork. im äther.

Jasminblüthenöl, Eig., Verh. gg. Alkali u. Oxalsäure, Trenn. von Benzylacetat *A. Hesse, F. Müller* 1 566.
o-Tolyl-essigsäure, Bild., Ueberf. in *o*-Xylalphtalid *F. Bethmann* 1 1104.

$C_9H_{10}O_3$ Dimethoxy-3,4-benzaldehyd (Methylvanillin), Condensat. mit Resacetophenonmonoäthyläther *St. v. Kostanecki, A. Różycki* 2 2257; Nitrir. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3412.
Resacetophenon-monomethyläther (Paeonol), Condensat.: mit Benzaldehyd u. Piperonal *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 311; mit Anisaldehyd *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 322.

$C_9H_{10}O_6$ Dimethyl-4,4-diketo-1,2-pentamethylendicarbonsäure-3,5. — Dimethyl- u. Diäthyl-Ester, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit *o*-Phenylendiamin *W. Dieckmann* 2 1933.

$C_9H_{10}N_2$ N-μ-Dimethyl-benzimidazol, Bild. aus *o*-Acetylaminodimethylanilin *J. Pinnow* 2 1669; Bild., Eig., Anal., Oxydat. d. Chlormethylats *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2188.
N,*m*-Dimethyl-benzimidazol, Bild., Jod- u. Chlor-Methylat, Oxydat. d. letzt. *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2186.

$C_9H_{11}N$ Allyl-anilin, Bild., Einw. von Benzylchlorid *E. Wedekind* 1 521.
N-Phenyl-trimethylenimin, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Pikrat. *M. Scholtz* 2 2254.
Tetrahydrochinolin, Einw. von Halogenfettsäureestern, Eig., Anal. d. Chlorhydrats *E. Wedekind* 1 727. — Acetylverb., Elektrolyt. Reduct. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 73.

$C_9H_{11}N_3$ Dimethyl-2,4-*Ie*-amino-indazol, Ueberf. in Dimethyl-2,4-indazoltriazolen *E. Bamberger* 2 1794.

$C_9H_{11}Br$ Brom-mesitylen, Einw. von Natrium *M. Weiler* 1 1058.

$C_9H_{12}O$ Aethyl-benzyl-äther, Bild. bei d. Einw. von Alkohol auf Benzyl-nitroso-acetamid, Eig., Anal. *C. Paal, H. Apitsch* 1 79.
Phenol-propyläther, Einw. von Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1120.
p-Propyl-phenol, Bild. aus d. Methyläther, Eig., Bromir. *A. Klages* 2 1438.
Trimethyl-2,4,5-phenol-1 (*ps*-Cumenol), Isom. Bromderivate d. — *K. Auwers* 1 17; Tribromderivate d. — u. Mesitols *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3297.
Trimethyl-2,4,6-phenol-1 (Mesitol), Tribromderivate d. *ps*-Cumenols u. — *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3297.

$C_9H_{12}O_2$ Dimethyl-2,4-oxy-5-benzylalkohol (*m*-Oxy-*ps*-cumylalkohol), Bild., Eig., Anal., Bromir. *K. Auwers, Th. Maas* 3 3473.

$C_9H_{12}O_3$ Trimethoxy-1,3,4-benzol (Oxyhydrochinon-tri-

methyläther, Ueberf. in Asarylaldehyd *L. Gattermann, F. Eggers* 1 289.

Trimethoxy-1,3,5-benzol (Phloroglucintrimethyläther), Darst., Ueberf. in Phloracetophenontrimethyläther *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2262.

$C_9H_{12}O_4$ Säure $C_9H_{12}O_4$, Bild. aus *cyclo*-Pentanon u. Bernsteinsäureester, Eig., Anal. *H. Stobbe, R. Fischer* 3 3355.

$C_9H_{13}N$ Aethyl-*o*-toluidin, Bild. aus Acetyl-*o*-toluidin, Eig., Anal. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 73.

Camphoceensäurenitril, Bild., Eig., Verseif. *W. Jagelki* 2 1505.

Dimethylbenzylamin, Bild. aus Dimethylbenzamid, Eig., Anal. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 72.

Dimethyl-*o*-toluidin, Oxydat. mit H_2O_2 *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 354.

Dimethyl-*p*-toluidin, Oxydat. zu Dimethyl-*p*-toluidinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 353; Darst., Ueberf. in *p*-Dimethylamino-benzoësäure *J. Pinnow* 2 1407.

o-Propyl-anilin, Darst. aus *o*-Propyl-benzamid, Eig., Anal. Benzoylverb. *J. Gottlieb* 1 962.

p-i-Propyl-anilin (Cumidin), Krystallisat. d. Chlorhydrats aus wss. Lsg. *F. Krafft* 2 1601, 1607.

$C_9H_{13}N_3$ C,N'-Dimethyl-N-phenyl-methylen-*cyclo*-triazan (Dimethylphenyl-*cyclo*-methenyltriazan), Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *H. Voswinckel* 2 2490, 3 2770.

$C_9H_{14}O$ Camphenilon, Bild., aus Camphen u. Camphenylnitrit; Eig., physiolog. Wirk. (Geppert); Ueberf. in Camphenilol, Camphenilonpinakon, Camphenilylchlorid u. Camphenylen; Semicarbazon. — Oxim, Bild., Eig., Salze, Oxydat., Umlager. in Camphoceennitril. — *i*—Oxim, Bild., Eig., Pt-Salz *W. Jagelki* 2 1498.

Campherphoron, Verh. gg. Hydroxylamin, Constitut. *C. Harries* 1 1318; *C. Harries, I. Matfus* 1 1343.

Phoron, Einw. von Amidinen auf Mesityloxyd u. —; Condensat. mit Guanidin u. Benzamidin *W. Traube, R. Schwarz* 3 3163.

$C_9H_{14}O_2$ Camphoceensäure, Bild., Eig., Constitut., Salze, Amid, Oxydat. *W. Jagelki* 2 1506.

$C_9H_{14}O_3$ Camphoceonsäure. Bild., Eig., Constitut., Oxim *W. Jagelki* 2 1507.

Oxycamphoceanlacton, Bild., Eig., Constitut. *W. Jagelki* 2 1507.

$C_9H_{14}O_6$ Trimethylen-mannit, Quantitat. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2845.

Trimethylen-sorbit, Quantitat. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2846.

$C_9H_{14}N_2$ Aethyl-*o*-toluylendiamin ($NH.C_2H_5:NH_2:CH_3 = 1:2:4$), Einw. auf Isatin *L. Marchlewski, L. G. Radcliffe* 2 1871.

Benzyl-äthylendiamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *L. Bleier* **2** 1829.

$C_9H_{15}Cl$ Camphenilylchlorid, Bild., Eig. *W. Jagelki* **2** 1503.

$C_9H_{16}O$ Camphenilol, Bild., Eig. *W. Jagelki* **2** 1503.

$C_9H_{16}O_3$ α-Oxy-dihydro-*cis*-campholytische Säure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in ein Keton $C_8H_{14}O$ *W. A. Noyes* **2** 2291.

$C_9H_{16}O_4$ Dihydroxy-camphoceansäure, Bild., Eig., Constitut., Ueberf. in Camphoceonsäure, Oxycamphoceanlacton u. Dimethyltricarballylsäure *W. Jagelki* **2** 1507.

$C_9H_{17}N$ Triacetonin. — Bromhydrat, Bild. aus γ-Brom-α-α'-tetramethylpiperidin, Einw. von Brom *A. Samtleben* **1** 664, 667.

$C_9H_{18}O_3$ α-*i*-Hexylmilchsäure (α-Methyl-α-oxy-*i*-hexylessigsäure), Bild., Eig., Anal., Salze, Methylester *K. Auwers* **3** 2574.

$C_9H_{19}N$ *d*-N-Propyl-α-pipecolin, Bild., opt. Verh. *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* **2** 2523.

racem. N-Propyl-α-pipecolin, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. *d*-Weinsäure *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* **2** 2523.

9 III

$C_9H_4OCl_2$ α,β-Dichlor-indon, Einw.: von Malonnitril u. Phloroglucin *C. Liebermann* **1** 262; von Cyanessigester, Phloroglucin, Resorcin, Glutaconsäureester *ders.* **1** 916.

$C_9H_4OBr_2$ α,β-Dibrom-indon, Einw. von Malonitril *C. Liebermann* **1** 261; Bild. aus Dibrom-α-naphtol *R. Meldola* **1** 869; Einw. von Cyanessigester, Glutaconsäureester, Dicarboxyglutaconsäureester u. Malonester *C. Liebermann* **1** 917; Bild. aus α,β-Dibromzimmtsäure *Th. Lanser* **2** 2477.

$C_9H_4O_3N_2$ Anhydrid d. Benzimidazol-α-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Einw. von Phenolen *O. Fischer* **1** 1314.

C_9H_5OBr Brom-indon, Nichtbild. bei d. Oxydat. von Dibrom-2,4-naphtol-1, Erkenn. d. —-Derivate von Meldola u. Hughes als Abkömmli. d. Brom-2-α-naphtochinons *C. Liebermann, S. Schlossberg* **2** 2095; Bild. aus Phenylpropiolsäure-hydrobromid, Eig. *Th. Lanser* **2** 2478.

Brom-indon (von Meldola u. Hughes), Ident. mit Brom-2-naphtochinon-1,4 *C. Liebermann, S. Schlossberg* **1** 548.

Brom-truxon, Bild. aus α-Brom-allozimmtsäure, Eig., Anal., Ident. d. Verb. $C_{17}H_{12}O_2Br_2$ von Leuckart mit —, Ueberf. in Truxen *W. Manthey* **2** 2475.

$C_9H_5O_2Br$ Oxy-brom-indon (von Meldola u. Hughes) Erkenn. als Oxy-3-brom-2-naphtochinon-1,4 *C. Liebermann, S. Schlossberg* **2** 2100.

$C_9H_6O_2N_2$ *ana*-Nitro-chinolin, Bild., Eig., Anal. *W. Königs, E. Lossow* **1** 718.

$C_9H_6O_2Br_2$ α,β-Dibrom-zimmtsäure, Ueberf. in Dibrom-indon *Th. Lanser* **2** 2477.

$C_9H_6O_3N_2$ Di-*i*-nitroso-β-hydrindon, Bild., Eig., Anal. *F. Heusler, H. Schieffer* **1** 32.

Phenyl-oximino-oxazolon, Bild., Eig., Anal., Hydrat, Salze, Methylester, elektr. Leitfähigk. *J. Guinchard* **2** 1737.

$C_9H_6O_4N_2$ Benzimidazol-*o*-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in d. Anhydrid, Anil, Verh. gg. Phenole. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* **1** 1314.

C_9H_6NBr α-Brom-chinolin, Bild. aus N-Methyl-α-chinolon, Eig., Anal. *O. Fischer* **1** 1304.

$C_9H_7OBr_5$ Methoxy-4-tribrom-2,5,6-xylylenbromid-1,3, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, W. Hampe* **3** 3011; vgl. *K. Auwers* **3** 2990.

Tri-brommethyl-2,4,5-dibrom-3,6-phenol-1 (Pentabrom-1',3',4',2,5-*ps*-cumenol, Ueberf. in Tribrom-*p*-xylylenbromid *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3593.

$C_9H_7O_2N$ α,γ-Dioxy-chinolin (γ-Oxy-carbostyril), Bild.: aus *o*-Acetamino-benzoësäureester *R. Camps* **3** 3233; aus Anthranilsäure- u. Essigsäure-Ester, Eig., Anal. *H. Erdmann* **3** 3570.

$C_9H_7O_2Br$ α-Brom-allozimmtsäure, Ueberf. in Bromtruxon u. Truxen *W. Manthey* **2** 2475.

Phenylpropiolsäure-hydrobromid, Ueberf. in Bromindon *Th. Lanser* **2** 2477.

$C_9H_7O_3N$ *Bz*-4-Nitro-β-hydrindon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Nitro-4-Phtalsäure u.-Homophtalsäure *F. Heusler, H. Schieffer* **1** 33.

$C_9H_7O_6N$ Nitro-4-homophtalsäure, Bild. aus *Bz*-4-Nitro-β-hydrindon, Eig., Anal., Oxydat. zu Nitro-4-phtalsäure *F. Heusler, H. Schieffer* **1** 33.

$C_9H_8OBr_4$ Methyl-2-di-brommethyl-4,5-dibrom-3,6-phenol-1 (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-bromid), Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Einw. von Methylalkohol *K. Auwers, A. Ebner* **3** 3462; vgl. *K. Auwers* **3** 3451; Ueberf. in Tribrom-*m*-oxy-*p*-xylylbromid *K. Auwers, O. Anselmino* **3** 3592.

$C_9H_8O_2N_2$ Methyl-4-phenyl-1-oxybiazolon-3, Bild. aus *asymm.* Acetylphenylhydrazinameisensäureester, Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 10, 15.

$C_9H_8O_2Br_2$ Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (aus Oxy-*ps*-cumenoltribromid), Bild., Eig., Anal., Constitut., Anlager. von Acetylbromid *K. Auwers, A. Ebner* **3** 3456; vgl. *K. Auwers* **3** 3450.

Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (aus Oxy-mesitoltribromid), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. methylalkohol. KOH u. Acetylbromid *K. Auwers, J. Broicher* **3** 3483.

$C_9H_8O_2Br_4$ Methoxymethyl-4-brommethyl-3-tribrom-2,5,6-phenol-1 (Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrinmethyläther), Bild., Eig., Anal., Diacetylverb. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3018; vgl. *K. Auwers* **3** 2996.

$C_9H_8O_4N_2$ Methyl-4-dinitro-3,ω-styrol, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **2** 2287.

$C_9H_8O_5N_4$ N,N'-Dimethyl-dinitro-2,4(?)-benzimidazolon, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, C. Sämann* **2** 2185.

C_9H_9OCl Chlormethyl-*p*-tolyl-keton, Einw. auf Triphenylphosphin *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1571.

Hydrindenoxychlorid, Darst. aus Theerölen, Ueberf. in Hydrindenglykol-monomethyläther *F. Heusler, H. Schieffer* 1 30.

$C_9H_9OBr_3$ Dimethyl-2,4-brommethyl-5-dibrom-3,6-phenol-1 (*isom. ps*-Cumenoltribromid vom (Schmp. 128°; *m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylbromid), Bild. aus d. Diacetylverb. d. *o*-Oxydibrom-*ps*-cumylalkohols, Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-*ps*-cumenol, Einw. von Essigsäureanhydrid, Methylalkohol *K. Auwers* 1 22; Constitut. *ders.* 3 2983; Bild., Eig., Constitut., Reduct., Acetylverb., Ueberf. in *m*-Oxydibrom-*ps*-cumylalkohol *K. Auwers, Th. Maas* 3 3466, 3473; vgl. *K. Auwers* 3 3447; Ueberf. in Tribrom-*m*-oxy-*p*-xylylbromid *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3592.

Dimethyl-2,5-brommethyl-4-dibrom-3,6-phenol-1 (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylbromid; *ps*-Cumenoltribromid), Oxydat. *K. Auwers, A. Ebner* 3 3454; vgl. *K. Auwers* 3 3440; Ueberf. in Tribrom-*p*-xylenol *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3592. — Acetylverb., Bild. aus d. Diacetylverb. d. *o*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylalkohol, Eig., Anal., Ueberf. in ein *ps*-Cumenoltribromid vom F. 128° *K. Auwers* 1 22; Bild. aus d. Dibrom-*p*-acetoxy-*ps*-cumylalkoholmethyläther; Ueberf. in d. Acetylverb. d. Dibrom-*ps*-cumenols *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3302; Einw. von Na-Aethylat auf d. Acetylverb. *dies.* 3 3324. — Phenylurethan, Bild., Eig., Anal. *dies.* 3 3309.

Dimethyl-2,6-brommethyl-4-dibrom-3,5-phenol-1 (*p*-Oxy-dibrom-mesitylbromid; Mesitoltribromid), Ueberf. in *p*-Oxy-dibrom-mesitylalkoholmethyläther, Einw. von Phenyl-*i*-cyanat *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3304, 3306; Ueberf. in Dibrom-*p*-oxy-mesitylalkohol u. *o,o'*-Tetrabrom-*p*-dioxy-dimesityläther *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3309, 3317; Ueberf. in Oxy-mesitoltribromid *K. Auwers, J. Broicher* 3 3482. — Acetylverb., Bild. aus *p*-Acetoxydibrom-mesitylalkohol, Eig. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3304; Ueberf. in d. *p*-Dioxy-*o-o'*-tetrabrom-dimesityläther *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3317; Einw. von Na-Aethylat *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3324; Bild. aus d. Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (aus Oxy-mesitoltribromid), Eig., Anal. *K. Auwers, J. Broicher* 3 3483. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von Na-Aethylat *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3329. — Phenylurethan, Bild., Eig., Anal. *dies.* 3 3306.

Dimethyl-2,3-tribrom-4,5,6-benzylalkohol, Bild., Eig., Anal., Acetat, Ueberf. in α-Hemellithylsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2435.

Dimethyl-3,4-tribrom-2,5,6-benzylalkohol, Bild.,

Eig., Anal., Acetat, Ueberf. in *p*-Xylylsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2435.

p-Propyl-tribrom-phenol, Bild., Eig., Anal. *A. Klages* 2 1438.

Verb. $C_9H_9OBr_3$ (Alkalilösl. Dibromanhydro-*p*-oxy-pseudocumylalkohol-Bromhydrat [vom F. 180°; Ann. 301, 203]), Erkenn. als Tribrom-*p*-xylenol *K. Auwers* 1 17.

$C_9H_9O_2N$ Anisaldehyd-cyanhydrin, Condensat. zu einer Verb. $C_{17}H_{16}O_3N$ *S. Minovici* 2 2208.

$C_9H_9O_2Br_3$ Oxy-*ps*-cumenoltribromid, Bild., Eig., Anal., Reduct., Verh. gg. Essigsäureanhydrid, Diacetat u. Ueberf. dess. in Dibrom-*p*-oxy-*ps*-cumylbromid, Monoacetat, Einw. von Acetylbromid, Ueberf. in ein Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$, isom. Acetylverb. aus letzt., Verh. gg. methylalkoh. Kali *K. Auwers, A. Ebner* 3 3454; vgl. *K. Auwers* 3 3440.

Oxy-mesitoltribromid, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Ueberf. in ein Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ *K. Auwers, J. Broicher* 3 3482.

Verb. $C_9H_9O_2Br_3$. — Acetylverb., Bild. aus d. Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (aus Oxy-*ps*-cumenoltribromid) u. Acetylbromid, Eig., Anal., Einw. von Zinkstaub u. Essigsäure *K. Auwers, A. Ebner* 3 3457; vgl. *K. Auwers* 3 3442.

$C_9H_9O_3N$ *o*-Amino-benzoylessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Ueberf. in *y*-Oxycarbostyril *H. Erdmann* 3 3570.

Hippursäure s. $C_2H_5O_2N$, Aminoessigsäure, Benzoylverb. d. —.

$C_9H_9O_3Br$ Phenyl-brom-milchsäure, Spalt. mittels Cinchonin in d. activen Componenten, Eig., Configurat. ders. *E. Erlenmeyer jun., A. Moebes* 2 2375.

$C_9H_9O_3Br_3$ Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenglykol-1,2-methyläther-2 (*m*-Oxy-tribrom-*o*-xylylenglykol-monomethyläther), Bild., Eig., Anal., Einw. von HCl *K. Auwers, J. Broicher* 3 3479.

$C_9H_9O_4N$ Phenylurethylancarbonsäure s. $C_8H_7O_4N$, Isatosäure, Monomethylester d. —.

$C_9H_9O_4N_3$ Brenztraubensäure-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* 2 1815.

$C_9H_9O_5N$ Nitro-2-vanillin-methyläther, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Oxydat. zu Nitro-2-veratrumsäure *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3409.

Nitro-6-vanillin-methyläther, Darst., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Oxydat. zu Nitro-6-veratrumsäure *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3412.

$C_9H_9O_6N$ Dimethoxy-3,4-nitro-2-benzoësäure (Nitro-2-veratrumsäure), Bild. aus Nitro-2-vanillinmethyläther, Ident. mit d. Dimethyläther-*i*-nitroprotocatechusäure von Tiemann u. Matsmoto, Reduct. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3409.

Dimethoxy-3,4-nitro-6-benzoësäure (Nitro-6-veratrumsäure), Bild. aus Nitro-6-vanillinmethyläther, Eig., Anal., Methylester *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3412.

Dimethyläther-*i*-nitro-protocatechusäure (von Tiemann u. Matsmoto), Erkenn. als Nitro-2-veratrumsäure *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3410.

C_9H_9NS. *β*-Phenyläthylsenföl, Isolir. aus d. äther. Oel u. Glucosid von Nasturtium officinale u. Barbaraea praecox *J. Gadamer* 2 2339.

as-m-Xylylsenföl, Einw. auf Hydrazine, Schmp. *W. Marckwald* 1 1084.

v-m-Xylylsenföl, Bild., Eig. *M. Busch* 1 1011.

$C_9H_{10}ON_2$ N,N'-Dimethyl-benzimidazolon (Dimethylphenylenharnstoff), Bildd., Eig., Anal. *J. Pinnow, C. Süßmann* 2 2189.

$C_9H_{10}OCl_2$ Verb. $C_9H_{10}OCl_2$, Bild. aus *as-o*-Xylenol, Chloroform u. Alkali, Eig., Anal. *K. Auwers* 3 3599.

$C_9H_{10}OBr_2$ Dimethyl-2,4-brommethyl-5-brom-6-phenol-1 (*m*-Oxy-*o*-brom-*ps*-cumylbromid), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Acetat u. Diacetat d. *m*-Oxy-*o*-brom-*ps*-cumylalkohols *K. Auwers, Th. Maas* 3 3474.

Trimethyl-2,4,5-dibrom-3,6-phenol (Dibrom-*ps*-cumenol), Bild.: aus d. *ps*-Cumenoltribromid vom Schmp. 128° *K. Auwers* 1 23; aus Oxy-*ps*-cumenoltribromid, Eig. *K. Auwers, A. Ebner* 3 3454; vgl. *K. Auwers* 3 3442; aus d. *m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylbromid, Eig. *K. Auwers, Th. Maas* 3 3469; Ueberf. in Tribrom-*p*-xylenol *K. Auwers, O. Anselmino* 3 3592. — Acetylverb., Bild. aus Dibrom-*p*-acetoxy-*ps*-cumylbromid, Eig., Anal. *K. Auwers, F. A Traun, R. Welde* 3 3302.

Trimethyl-2,4,6-dibrom-3,5-phenol (Dibrom-mesitol), Darst., Eig., Ueberf. in d. Phenylurethan *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3307.

$C_9H_{10}O_2N_2$ *m*-Aethoxy-benzimidazolon, Bild., Eig., Anal. *G. Cohn* 2 2240.

Benzyl-nitroso-acetamid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Allylamin, Aethyl- u. *n*-Propyl-Alkohol *C. Paal, H. Apitsch* 1 79.

Brenztraubensäure-phenylhydrazon. — Aethylester, Zur Bild. aus Methylacetessigester u. Diazobenzol *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 2883.

$C_9H_{10}O_2Br_2$ *m,m'*-Dibrom-*p*-äthoxy-benzylalkohol, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, S. Daecke* 3 3378.

Dimethyl-2,4-oxy-5-dibrom-3,6-benzylalkohol (*m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylalkohol), Bild., Eig., Anal., Methyläther, Monoacetyl- u. Diacetyl-Verb. *K. Auwers* 1 21, 24; Bild. aus d. Diacetat u. aus *m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylbromid, Eig., Anal., Methyl- u. Aethyl-Aether, Mono-

acetyl- u. Diacetyl-Verb., Reduct. u. Einw. von HBr auf letzt. *K. Auwers, Th. Maas* 3 3466, 3470; vgl. *K. Auwers* 3 3447.

Dimethyl-2,5-oxy-4-dibrom-3,6-benzylalkohol (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylalkohol). — Acetylverb., Bild. aus Dibrom-*p*-acetoxy-*ps*-cumyljodid, Eig., Anal., Einw. von Essigsäureanhydrid, Verseif. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3302.

Dimethyl-3,5-oxy-4-dibrom-2,6-benzylalkohol (*p*-Oxy-dibrom-mesitylalkohol), Bild. aus Mesitoltribromid u. aus Dibrom-*v*-*m*-xylenol, Eig., Anal., Ueberf. in d. Tetrabrom-4,6,4',6'-*p*,*p*'-dioxy-dimesitylāther *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3309, 3315. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Verseif., Acetat, Einw. von HBr *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3304.

Oxykörper aus Dibrom-mesitol, Verh. gg. Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid, Eig., Anal. d. Acetylverb. *K. Auwers, J. Broicher* 3 3475.

$C_9H_{10}O_3N_2$ Nitroso-*p*-tolylglycin, Verh. gg. alkoh. Salzsäure *O. Fischer* 1 247.

$C_9H_{10}O_3Br_2$ Verb. $C_9H_{10}O_3Br_2$. — Diacetylverb., Bild. aus d. Anlagerungsprod. von Acetylbromid an d. Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (aus Oxy-*ps*-cumenoltribromid), Eig., Anal., Constitut. *K. Auwers, A. Ebner* 3 3458; vgl. *K. Auwers* 3 3442.

$C_9H_{11}ON$ Aethylbenzamid, Bild. aus Benzimidoāthylāther *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 41.

N-Aethyl-formanilid, Bild. aus d. Ag-Salz d. Formanilids *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 40.

Benzimidoāthylāther, Ueberf. in Aethylbenzamid *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 41.

Dimethyl-benzamid, Elektrolyt. Reduct. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 72.

Formyl-*v*-*m*-xylidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch* 1 1009.

Methyl-acetanilid, Verh. gg. CH_3J *E. Wedekind* 1 514.

N-Methyl-phenmorpholin, Verh., Vergl. mit N-Dimethyl-*o*-anisidin u. *o*-Dimethylamino-phenolvinylāther, Jodmethylat u. Aufspalt. dess., Pikrolonat *L. Knorr* 1 733.

N-Phenyl-formimidoāthylāther, Eig., Ueberf. in Phenyl-*p*-tolyl-formamidin u. *N*-Aethyl-formanilid *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 36, 40.

$C_9H_{11}ON_3$ C,N'-Dimethyl-N-phenyl-N'-oxy-methenyl-*cyclo*-triazan (Methyl-phenyl-āthylidenoxy-*cyclo*-triazan), Bild., Eig., Anal. *H. Voswinckel* 2 2490, 3 2770.

C-Methyl-N-*p*-tolyl-N'-oxy-methenyl-*cyclo*-triazan (*p*-Tolyl-āthylidenoxy-*cyclo*-triazan), Bild., Eig., Anal., Reduct. *H. Voswinckel* 2 2492, 3 2770.

$C_9H_{11}OCl$ Phenol-*γ*-chlorpropylāther, Einw. auf Pyrrolidin *J. Schlinck* 1 956.

$C_9H_{11}O_2N$ *p*-Dimethylamino-benzoësäure, Bild. aus Dimethyl-*p*-toluidin *J. Pinnow* **2** 1407.

Phenyl-alanin, Spalt. d. Benzoylverb., Eig. d. *l*— *E. Fischer* **3** 3646.

p-Toluidino-essigsäure, Verh. d. Nitrosoverb. gg. alkoh. Salzsäure *O. Fischer* **1** 247.

$C_9H_{11}O_2N_3$ Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon, Verh. gg. $ZnCl_2$ *E. Hyde* **2** 1816.

$C_9H_{11}O_2Br$ Dimethyl-2,4-oxy-5-brom-3-benzylalkohol-1 (*m*-Oxy-*m'*-brom-*ps*-cumylalkohol), Bild., Eig., Anal., Monoacetyl- u. Diacetyl-Prod. *K. Auwers, Th. Maas* **3** 3472.

Dimethyl-2,4-oxy-5-brom-6-benzylalkohol-1 (*m*-Oxy-*o*-brom-*ps*-cumylalkohol), Bild., Eig., Anal. d. Monoacetyl- u. Diacetyl-Verb. *K. Auwers, Th. Maas* **3** 3474.

$C_9H_{11}O_2N$ Dimethyl-cyan-*cyclo*-pentanoncarbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Constitut. *W. A. Noyes* **2** 2289.

o-Methoxyphenylamino-essigsäure (*o*-Methoxy-phenyl-glycin), Darst., Eig., Anal., Verb. beim Destillir. *E. Diepolder* **3** 3518.

d-Tyrosin, Darst., Eig., Anal., opt. Verh., Benzoylverbb. *E. Fischer* **3** 3644.

l-Tyrosin, Darst., Eig., opt. Verh. *E. Fischer* **3** 3642. — Dibenzoylverb., Bild., Eig. *ders.* **2** 2454 Anm. — Monobenzoylverb., Bild., Eig., Anal. *ders.* **2** 2471, **3** 3642.

racem. Tyrosin. — Benzoylverb., Brucinsalz, Spalt. *E. Fischer* **2** 2471, **3** 3638.

$C_9H_{11}O_4N$ Amino-2-veratrumsäure, Bild. aus Nitro-2-veratrumsäure, Eig., Anal., Ident. mit der Säure von Kühn aus Hemipinimid, Acetylverb., Ueberf. in Hemipinsäure *R. Pschorr, C. Sumuleanu* **3** 3410.

$C_9H_{11}O_7N_3$ Dinitro-*m*-xylol-nitromethylestersäure (*symm.* Trinitro-*m*-xylol-methylat), Bild., Eig. d. K-Salzes *A. Hantzsch, H. Kissel* **3** 3142.

$C_9H_{11}N_3S_2$ Methyl-phenyl-dithiobiuret, Einw. von Chloraceton *E. Fromm, E. Philippe* **1** 842, 846.

$C_9H_{12}ON_2$ Aethyl-*i*-phenylharnstoff (Imino-phenylcarbaminsäureäthylester), Darst., Eig., Anal., Pt-Salz, Einw. von HCl *J. Stieglitz, R. H. McKee* **2** 1495.

$C_9H_{12}OS$ *p*-Methoxy-*m*-thiokresolmethyläther, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1149.

$C_9H_{12}O_2N_2$ *m*-Nitro-dimethyl-*p*-toluidin, Ueberf. in N-*m*-Dimethyl-benzimidazol *J. Pinnow, C. Sämann* **2** 2186.

$C_9H_{12}O_2S$ *ps*-Cumolsulfinsäure, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1141.

$C_9H_{12}O_3N_4$ Tetramethyl-harnsäure, Geschichte d. —, Bildd., Verh., Ueberf. in Allocaffeïn, Oxy-tetramethylharnsäure u. Chlor-

caffeïn, Spalt. *E. Fischer* 1 467, 496; Bild. aus ζ- u. δ-Methylharnsäure *E. Fischer, F. Ach* 3 2732, 2742.

Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-methoxy-8-purin (Methoxycaffeïn), Bildd., Ueberf. in Hydroxycaffeïn *E. Fischer* 1 467.

$C_9H_{12}O_4N_4$ Oxy-Tetramethylharnsäure, Bild., Constitut. *E. Fischer* 1 496.

$C_9H_{13}ON$ *o*-Dimethylamino-anisol (*N*-Dimethyl-*o*-anisidin), Verh., Vergl. mit *N*-Methylphenmorpholin *L. Knorr* 1 739; Bild. aus *o*-Anisidin *E. Diepolder* 3 3517.

Dimethyl-*o*-toluidinoxyd, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 354.

Dimethyl-*p*-toluidinoxyd, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 353.

$C_9H_{13}ON_3$ *C*-Methyl-*N*-*p*-tolyl-*N'*-oxy-methylen-*cyclo*-triazan (Methyl-*p*-tolyl-oxy-*cyclo*-methenyltriazan), Bild., Eig., Anal. *H. Voswinckel* 2 2492, 3 2770.

$C_9H_{13}O_2N$ Anhydroecgonin, Nichtbild. von Ecgonin bei der Einw. von $KMnO_4$ *R. Willstätter* 2 1637 Anm.

Dimethyl-phenyl-formyl-ammoniumhydroxyd, Bild., Eig., Spalt. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1887, 1901.

$C_9H_{13}O_5N_3$ Benzyl-nitramin-*p*-nitroäthylestersäure (*p*-Nitrobenzylnitramin-äthylat), Bild., Eig., Anal. d. Dinatriumsalzes *A. Hantzsch, H. Kissel* 3 3142.

$C_9H_{13}N_3S$ *syn*-Methyl-4-*o*-tolyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

Methyl-4-*p*-tolyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* 1 1084.

$C_9H_{14}O_3N_2$ Nitroso-α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, J. Rossbach* 2 2006.

$C_9H_{15}ON$ Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid, Verh. gg. mol. Ag *E. Wedekind* 1 516. — Jodid, Bild. aus Dimethylanilinoxyd, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1899.

$C_9H_{15}O_2N$ Nitroso-7-dihydrocampherphoron, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, I. Matfus* 1 1344.

α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze. — Amid, Ident. des »Iminotriacetonamins« mit —; Eig., Mol.-Gew., Acetyl- u. Nitroso-Verb., Perbromid d. Bromhydrats, Methylir., Verseif. — Methylamid, Bild., Eig., Anal. — Methyl- u. Aethyl-Ester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Amid *H. Pauly, J. Rossbach* 2 2000, 2011.

$C_9H_{15}O_2Br$ α-Brom-dihydro-*cis*-campholytische Säure, Einw. von $Ba(OH)_2$ *W. A. Noyes* 2 2291.

$C_9H_{15}O_3N$ Ecgonin, Darst. d. Jodmethylats u. Methylbetaïns d. —; Nichtbild. bei d. Einw. von $KMnO_4$ auf Anhydroecgonin. — Aethylester-Chlormethylat, Bild., Eig., Anal. d.

Au-Salzes. — Aethylester-Jodmethylat, Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter* **2** 1634.

$C_9H_{15}O_4N$ Dihydroxy-anhydroecgonin, Bild. d. Jodmethylats u. Methylbetaïns. — Methylester-jodmethylat, Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter* **2** 1637.

$C_9H_{16}ON_2$ Imino-triacetonamin, Erkenn. als α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid *H. Pauly, J. Rossbach* **2** 2000.

$C_9H_{16}O_2N_4$ Desoxycaffeïn-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *T. B. Baillie, J. Tafel* **3** 3212.

$C_9H_{16}O_3N_2$ Nitroso-α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, J. Rossbach* **2** 2009.

$C_9H_{16}O_4S_2$ β-Dithioäthyl-glutarsäure (Acetondicarbonsäure-mercaptol), Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Deecke). — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali, Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner* **3** 2812.

$C_9H_{16}O_8S_2$ β-Dithioäthylsulfon-glutarsäure (Acetondicarbonsäuredisulfon). — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Aethylsulfon-glutaconsäure *Th. Posner* **3** 2813.

$C_9H_{17}ON$ *i*-Amylaceton-cyanhydrin (α-*i*-Hexyl-milchsäure-nitril), Bild., Eig., Verseif. *K. Auwers* **3** 2574.

Triacetonamin, Bild. von Pyrrolin- u. Pyrrolidin-Derivaten aus — *H. Pauly, J. Rossbach* **2** 2000.

$C_9H_{17}O_2N$ Campherphoronhydroxylamin, Bild., Eig., Oxydat. zum Nitroso-7-dihydrocampherphoron *C. Harries, I. Matfus* **1** 1343.

α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrosoverb., Methylir. *H. Pauly, J. Rossbach* **2** 2008.

$C_9H_{17}NBr_2$ β,γ-Dibrom-α,α'-tetramethyl-piperidin. — Bromhydrat, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkali *A. Samtleben* **1** 667.

N,γ-Dibrom-α,α'-tetramethyl-piperidin, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in γ-Brom-tetramethylpiperidin *A. Samtleben* **1** 665.

Triacetonin-perbromid. — Bromhydrat, Bild., Eig., Anal. *A. Samtleben* **1** 667.

$C_9H_{18}O_2S_2$ γ-Dithioäthyl-valeriansäure (Lävulinsäuremercaptol), Bild., Eig., Aethylester, Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner* **3** 2809.

α-Methyl-β-dithioäthyl-buttersäure, Bild., Eig., Ueberf. in Thioäthyl-angelicasäure. — Aethylester (α-Methyl-acetessigester-mercaptol), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* **3** 2807.

$C_9H_{18}O_8S_2$ γ-Diäthylsulfon-valeriansäure (Lävulinsäuredisulfon), Bild., Eig., Anal., Salze, Aethylester, Diäthylamid, *p*-Phenetidid, Piperidid *Th. Posner* **3** 2809.

$C_9H_{18}NBr$ γ-Brom-α,α'-tetramethyl-piperidin, Bild., Eig., Anal., Bromhydrat, Umlager. in Triacetoninbromhydrat, Perbromid *A. Samtleben* **1** 664.

$C_9H_{18}NBr_3$ Perbrom-γ-Brom-α,α'-tetramethyl-piperidin. — Bromhydrat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in N,γ-Dibrom-α,α'-tetramethyl-piperidin *A. Samtleben* 1 665.

$C_9H_{18}NJ$ γ-Jod-α,α'-tetramethylpiperidin, Ueberf. in d. Perbromid d. Brombydrats u. in N-Brom-γ-jod-tetramethyl-piperidin *A. Samtleben* 1 665.

$C_9H_{19}ON$ Triacetonalkamin, Ueberf. in γ-Brom-α,α'-tetramethyl-piperidin *A. Samtleben* 1 664.

$C_9H_{19}ClS_2$ α-Chlordiäthylketon-äthylmercaptol, Bild., Eig., Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2756.

$C_9H_{21}O_3N$ N-β-Oxyäthyl-methylamino-acetal, Bild., Ueberf. in Methyl-1-äthoxy-3-morpholin *L. Knorr* 1 729.

9 IV

$C_9H_9ON_3S$ Methyl-4-phenyl-1-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

Phenyl-1-methylamino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

$C_9H_9OClBr_2$ Dimethyl-2,5-oxy-4-dibrom-3,6-benzylchlorid (Dibrom-*p*-oxy-*ps*-cumylchlorid). — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3302.

$C_9H_9OBr_2J$ Dimethyl-2,5-oxy-4-dibrom-3,6-benzyljodid (Dibrom-*p*-oxy-*ps*-cumyljodid). — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-*p*-acetoxy-*ps*-cumylalkohol u. Dibrom-*p*-acetoxy-*ps*-cumyloxyd *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3303.

Dimethyl-3,5-oxy-4-dibrom-2,6-benzyljodid (Dibrom-*p*-oxy-mesityljodid). — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-*p*-acetoxy-mesitylalkohol *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3305.

$C_9H_9O_2ClBr_2$ Verb. $C_9H_9O_2ClBr_2$. — Acetylverb., Bild. aus d. Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (aus Oxy-*ps*-cumenoltribromid), Eig., Anal., Constitut. *K. Auwers, A. Ebner* 3 3458; vgl. *K. Auwers* 3 3442.

$C_9H_{11}O_2NS$ Benzolsulfo-trimethylenimid, Bild., Eig., Anal. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2035.

p-Toluolsulfo-dimethylenimid, Bild., Eig., Anal. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2037.

$C_9H_{11}O_4NS_2$ Nasturtiinsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Constitut., Spalt., Einw. von Na-Thiosulfat *J. Gadamer* 2 2340.

$C_9H_{12}ON_2S$ *symm.* Methyl-benzyloxy-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald* 1 1087.

Phenetyl-thiocarbamid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Umlager. *A. Hugershoff* 3 3660.

Phenetyl-*i*-thiocarbamid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *A. Hugershoff* 3 3660.

$C_9H_{12}O_3N_4S$ *syn*-Aethyl-4-*o*-nitrophenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_9H_{12}N_3ClS$ Aethyl-4-*p*-chlorphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* 1 1084.

$C_9H_{12}N_3BrS$ Aethyl-4-*p*-bromphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1084.

$C_9H_{13}ON_3S$ *syn*-Methyl-4-*o*-anisidyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_9H_{13}O_2NS$ *p*-Toluolsulfosäure-äthylamid, Bild., Eig., Ueberf. in *p*-Toluolsulfosäure-äthyl-*i*-butyl-amid *W. Marckwald*, *A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 1 561.

$C_9H_{15}ONBr_2$ Dibrom-triacetonamin, Constitut. d. — u. d. Einwirkungsprod. von NH_3 auf — *H. Pauly*, *J. Rossbach* 2 2000.

$C_9H_{17}NBrJ$ *N*-Brom-*γ*-jod-α,α'-tetramethyl-piperidin, Bild., Eig., Anal. *A. Samtleben* 1 666.

$C_9H_{15}ONBr$ *N*-Brom-triacetonalkamin, Bild. aus Perbrom-N-Methyl-triacetonalkamin-bromhydrat *A. Samtleben* 1 664.

$C_9H_{18}NBr_2J$ Perbrom-*γ*-Jod-α,α'-tetramethyl-piperidin. — Bromhydrat, Bild., Eig., Ueberf. in N-Brom-*γ*-jod-tetramethyl-piperidin *A. Samtleben* 1 665.

$C_9H_{19}O_4ClS_2$ α-Chlordiäthylketondiäthylsulfon, Bild., Eig. *Th. Posner*, *J. Fahrenhorst* 3 2756.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_8$ Naphtalin, Bild. aus d. Dihydro-*β*-naphtoläther d. Dimethyl-äthanolamins, Anal. *L. Knorr* 1 744, 749; Löslichk. u. Mol.-Gew. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Ueberf. in Naphtalintrisulfosäure-1,3,5 *H. Erdmann* 3 3186.

$C_{10}H_{14}$ Methyl-1-*i*-propyl-4-benzol (*p*-Cymol), Bild. aus salzs. Dihydrocarvyldiamin *C. Harries*, *F. Mayrhofer* 1 1352; Bild. aus Aceto-*p*-cymol *A. Klages*, *G. Lickroth* 2 1563; Schmp. *A. Ladenburg*, *C. Krügel* 2 1821; Acetylir. mittels Acetylchlorid u. $FeCl_3$ *N. Meissel* 2 2421.

Dimethyl-1,3-äthyl-5-benzol, Bild., Eig., Ueberf. in *symm.* Dimethyl-äthyl-benzoësäure *L. Gattermann*, *S. Fritz*, *K. Beck* 1 1126.

Tetramethyl-1,2,3,5-benzol (*i*-Durol), Ueberf. in *i*-Durolcarbonsäure mittels Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1118.

Tetramethyl-1,2,4,5-benzol (Durol), Ueberf. in Durolcarbonsäure mittels Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1119; Bild. aus Diaceto- u. Dipropionyl-Durol; Darst. *A. Klages*, *G. Lickroth* 2 1563; Bild. bei d. Einw. von HJ auf Durolcarbonsäure *dies.* 2 1556.

$C_{10}H_{16}$ Camphen, Oxydat. mit Salpetersäure, Einw. von N_2O_3 *W. Jagelki* 2 1498; Ueberf. in —-Dibromid, Bildd. aus Bornyl-Chlorid u. -Jodid, Pinen-Chlorhydrat u. -Jodhydrat *G. Wagner*, *W. Brickner* 2 2303 Anm., 2307.

d-Limonen, Anlager. von Formaldehyd *O. Kriewitz* **1** 60; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* **3** 2864.

(*d*-+*l*-)-Limonen (Dipenten), Anlager. von Formaldehyd *O. Kriewitz* **1** 59; Bild. aus Pinenjodhydrat u. Bornyljodid, Ueberf. in d. Tetrabromid *G. Wagner, W. Brickner* **2** 2313, 2319.

inact. Limonen, Chem. Natur d. — *A. Ladenburg* **2** 1823; *H. W. Bakhuis Roozeboom* **2** 2174; *J. S. Kipping, W. J. Pope* **2** 2235.

d-Pinen; Anlager. von Formaldehyd *O. Kriewitz* **1** 57.

l-Pinen, Einw. von HClO, Bild. von Sobrerytrit, Pinoloxyd, zwei Chlorhydrinen, Nopinolglykol u. ungesätt. Verbb., Constitut. *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2064, 2074, 2079; chem. Natur d. —-Haloidhydrate, Einw. von Trichloressigsäure, Constitut. *G. Wagner, W. Brickner* **2** 2302, 2321; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* **3** 2864.

Terpinen, Vork. im Majoran-Oel, Eig., Anal. *W. Bilts* **1** 996.

$C_{10}H_{18}$ Dipentamethenyl, Derivate d. *cyclo*-Pentans u. —, Bild., Eig., Anal. *W. Meiser* **2** 2049, 2054.

Menthen, Darst. aus Menthylxanthogensäuremethylester u. Dimenthyldixanthogenat, Eig., opt. Verh. *L. Tschugaeff* **3** 3334.

$C_{10}H_{22}$ Di-*i*-amyl, Verh. gg. Salpetersäure *W. Markownikoff* **2** 1443.

10 II

$C_{10}H_6O_2$ (*α*-)Naphtochinon-1,4, Condensat. mit Amino-5-salicylsäure *A. Fischer, F. Schaar-Rosenberg* **1** 83; Constitut. d. Einwirkungsprod. von Resorcin (Friedländer u. Blumenfeld) *C. Liebermann* **1** 924; Condensat. mit Diphenylcarbinol u. *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2149; Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Seel* **2** 2297.

(*β*-)Naphtochinon-1,2, Einw. von Malonester *C. Liebermann* **1** 264.

peri-Naphtochinon-1,8 (von Meldola u. Hughes), Ident. mit d. *β,β'*-Binaphtochinon von Witt u. Dedichen *C. Liebermann, S. Schlossberg* **1** 546; *R. Meldola* **1** 868.

$C_{10}H_6O_4$ Dioxy-5,6-naphtochinon-1,4 (Naphtazarin), Condensat. mit Diphenylcarbinol u. *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2152; Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Seel* **2** 2293.

$C_{10}H_6Br_2$ (*β*-)Dibrom-1,4-naphtalin, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* **3** 2864.

$C_{10}H_7Br$ *α*-Brom-naphtalin, Verh. tautom. Verbb. in — *J. W. Brühl* **2** 2327.

$C_{10}H_8O$ *α*-Naphtol, Ueberf. in Naphtolaldehyd mittels CHN *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* **1** 284; Azofarbstoffe aus —

u. Benzimidazolderivaten *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 903; Bild. aus Naphtsulton-1,8-sulfosäure-4 *L. Gattermann* 1 1158.

β-Naphtol, Azofarbstoffe aus — u. substituirt. Phenetolen *F. Reverdin, F. Düring* 1 165; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_{10}H_8O_2$ Aethyliden-phtalid, Darst., Eig., Ueberf. in Propiophenon-*o*-carbonsäure *J. Gottlieb* 1 958.

Dioxy-1,3-naphtalin (Naphtoresorcin), Condensat. mit Formaldehyd *R. Meyer, A. Conretti* 2 2107.

Methyl-3-*i*-cumarin, Darst., Eig., Ueberf. in Methyl-benzyl-keton-*o*-carbonsäure u. Rückbild. aus letzt., Umwandl. in Methyl-benzyl-ketonoxim-*o*-carbonsäure; Einw. von Phenylhydrazin; Dibromid *J. Gottlieb* 1 964.

$C_{10}H_8O_3$ β-Benzoyl-acrylsäure, Darst., Eig., Einw. von Hydrazin *S. Gabriel, J. Colman* 1 397.

β-Methyl-umbelliferon, Bild. aus *p*-Amino-β-methyl-cumarin, Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3698; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3686.

$C_{10}H_8O_4$ Methoxy-3-pheno-γ-pyronol. — Methyläther, Bild., Eig., Spalt. in Fisetoldimethyläther u. Ameisensäure *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 1025.

$C_{10}H_8O_7$ Methyl-2-oxy-4-benzoltricarbonsäure-1,3,5 (Methyl-oxy-trimesinsäure), Bild., Eig., Anal., Salze d. — u. ihrer Aethylester, krystallograph. Untersuch. d. Triäthyl- u. Diäthyl-Esters (La Valle), Aethylir., Bromir. *G. Errera* 3 2781, 2787.

$C_{10}H_8N_2$ Benzyl-malonitril, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 649.

Phenyl-3-pyridazin, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct., Nitrir. *S. Gabriel, J. Colman* 1 401.

$C_{10}H_9N$ α-Methyl-chinolin (Chinaldin), Condensat.-Prodd. mit Formaldehyd *W. Koenigs* 1 223; Condensat. mit Benzaldehyd *ders.* 3 3602.

γ-Methylchinolin (Lepidin), Condensat. mit Benzaldehyd *W. Koenigs* 3 3602.

α-Naphtylamin, Bild. aus Amino-8-naphtalindisulfosäure-1,4, Acetylverb. *L. Gattermann* 1 1157; Methylir. *J. Pinnow* 2 1406; Acetylir. *E. Bamberger* 2 1803; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Grubenmann) *E. Bamberger* 2 1803.

β-Naphtylamin, Einw. auf γ-Chloracridin-chlormethylat *O. Fischer, K. Demeler* 1 1311; Methylir. *J. Pinnow* 2 1405; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Einw. von HClO auf d. Formylverb. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* 3 3638.

p-Toluchinolin, Ueberf. d. Jodmethylats in *p*-Toluchinolon *O. Fischer* 1 1304.

$C_{10}H_9N_3$ Aminophenyl-3-pyridazin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Oxyphenyl-3-pyridazin *S. Gabriel, J. Colman* 1 403.

$C_{10}H_{10}O$ α-Methyl-zimmtaldehyd, Eig., Condensat. mit Aceton u. Acetophenon *M. Scholtz* 2 1937.

Tetrahydronaphtylenoxyd, Ueberf. in Naphtalanmorpholin *L. Knorr* 1 743.

$C_{10}H_{10}O_2$ Aethyl-phtalid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkalien, KCN, Nitrir., Ueberf. in o-Propyl-benzoësäure *J. Gottlieb* 1 960.

Benzoylaceton, Kuppel. mit *p*-Nitro-*i*-diazobenzolnatrium *C. Bülow* 3 2637. — Na-Salz, Bild., Eig., Krystallisat. aus wss. Lsg. *F. Krafft* 2 1603.

p-Diaceto-benzol. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1562.

p-Methyl-zimmtsäure, Darst., Eig. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1289; Nitrir., Ueberf. in Methyl-4-dinitro-3,ω-styrol *dies.* 2 2287.

$C_{10}H_{10}O_3$ β-Benzoyl-propionsäure, Darst., Einw. von Hydrazin *S. Gabriel, J. Colman* 1 398.

Methyl-benzyl-keton-*o*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxim, Ueberf. in Methyl-3-*i*-cumarin, Einw. von Glykocoll *J. Gottlieb* 1 965.

α-Phenyl-acetessigsäure. — Aethylester, Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Constitut. d. — *W. Wislicenus* 3 2839.

Propiophenon-*o*-carbonsäure, Darst., Eig., Verh. gg. Phenylhydrazin, Glykocoll, Na-Amalgam *J. Gottlieb* 1 959; Ueberf. in Aethyl-1-phtalazon *V. Paul* 2 2016.

$C_{10}H_{10}O_4$ C-Diaceto-resorcin (Resodiacetophenon), Bild. aus Resorcin, Essigsäureanhydrid u. $FeCl_3$ *M. Nencki* 2 2419.

$C_{10}H_{10}O_5$ C-Diaceto-phloroglucin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Phenylhydrazin u. Hydroxylamin *M. Nencki* 2 2417.

$C_{10}H_{10}O_6$ Dimethoxy-3,4-phtalsäure-1,2 (Hemipinsäure), Bild. aus Amino-2-veratrumsäure, Eig., Anal., Ag-Salz *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 3 3411.

$C_{10}H_{10}N_2$ Aethyl-1-phtalazin, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct., Jodmethylat *V. Paul* 2 2017.

Methyl-3-phenyl-1-*i*-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 2891.

α,β-Naphtylendiamin, Ueberf. in α,β-Naphtimidazol *O. Fischer* 1 1313.

α-Naphtylhydrazin, Einw. von Senfölen *W. Marckwald* 1 1086.

β-Naphtylhydrazin, Einw. von Senfölen *W. Marckwald* 1 1086.

$C_{10}H_{11}N$ *o*-Propyl-benzonitril, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Propylthiobenzamid *J. Gottlieb* 1 963.

$C_{10}H_{12}O$ *p*-Aceto-äthylbenzol, Bild., Eig. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1558.

Aceto-4-xylol-1,2. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1560.
Aceto-4-xylol-1,3, Bild., Eig. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1562.
p-Allyl-anisol (Esdragol), Vork., Eig., Verh. gg. Reductionsmittel *A. Klages* 2 1439.
Butyryl-benzol, Bild., Eig., Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1557.
Dimethyl-2,4-acetophenon, Darst. mittels $FeCl_3$, Eig., Anal. *N. Meissel* 2 2419.
p-Propenyl-phenolmethyläther (Anethol), Verh. gg. BFl_3, Reduct. *A. Klages* 2 1436.

$C_{10}H_{12}O_2$ *p*-Aceto-phenetol. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1559.
Hydrindenglykol-monomethyläther, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Hydrindon *F. Heusler, H. Schieffer* 1 30.
p-Propionyl-anisol, Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1559.
o-Propyl-benzoësäure, Darst. aus Aethylphtalid, Eig., Anal. von Salzen, Aethylester, Chlorid, Anilid, Ureïd, Amid, Ueberf. in *o*-Propyl-Anilin u. -Benzonitril, Thioamid, Nitrir. *J. Gottlieb* 1 961.
Mesitylencarbonsäure, Spalt. dch. Phosphorsäure u. HJ *A. Klages, G. Lickroth* 2 1555.

$C_{10}H_{12}O_3$ Methoxy-3-äthoxy-4-benzaldehyd (Aethylvanillin), Condensat. mit Resacetophenonmonoäthyläther *St. v. Kostanecki, A. Rózycki* 2 2259.
Oxy-2-äthoxy-4-acetophenon (Resacetophenonmonoäthyläther), Condensat.: mit Benzaldehyd u. Piperonal *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 309; mit Anisaldehyd *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 323; mit Aethylsalicylaldehyd *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1031; mit Methyl- u. Aethyl-Vanillin *St. v. Kostanecki, A. Rózycki* 2 2257.
Oxy-2-äthoxy-5-acetophenon (Chinacetophenonmonoäthyläther), Bild., Eig., Anal., Condensat.: mit Benzaldehyd *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 328; mit Anisaldehyd *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1927.
o-α-Oxypropyl-benzoësäure, Bild., Eig. von Salzen *J. Gottlieb* 1 960.
p-Propyloxy-benzoësäure. — Amid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1120.

$C_{10}H_{12}O_4$ Oxy-2-dimethoxy-4,6-acetophenon (Phloracetophenon-dimethyläther), Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Einw. von Benzaldehyd u. Piperonal *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2262.
Oxy-2-dimethoxy-4,ω-acetophenon (Fisetoldimethyläther), Bild. aus Methoxy-3-pheno-γ-pyronolmethyl-

äther, Eig., Anal., Phenylhydrazon, Aethylir. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 1026.

Trimethoxy-2,4,5-benzaldehyd (Asarylaldehyd), Bild. aus Oxyhydrochinontrimethyläther, Eig., Anal., Oxydat. zu Asaronsäure, Azin, Ueberf. in Asaron *L. Gattermann, F. Eggers* 1 289.

$C_{10}H_{12}O_5$ Dimethyl-1,3-*cyclo*-hexenon-5-dicarbonsäure-2,4.— Diäthylester, Ueberf. in Bis-Dimethyl-1,3-*cyclo*-hexenon-5 *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 423.

Trimethoxy-2,4,5-benzoësäure (Asaronsäure), Bild. aus Asarylaldehyd. Eig. *L. Gattermann, F. Eggers* 1 290.

$C_{10}H_{12}O_8$ Dimol. Glutaconsäure, Bild, Eig., Anal., Mol.-Gew. u. Eig. d. Diäthylesters *H. v. Pechmann* 2 2301.

$C_{10}H_{12}N_2$ N,*p*,*m*-Trimethyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. d. N'-Chlormethylats u. -Bromäthylats *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2182.

$C_{10}H_{12}S_2$ Phenyl-2-tetramethylen-1,3-disulfid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1383.

$C_{10}H_{13}N$ Allyl-benzyl-amin, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, H. Apitsch* 1 80.

i-(?)-Allyl-benzyl-amin, Bild. aus β-Brompropyl-benzylamin, Eig. *A. Uedinck* 1 972.

β-Benzyl-allylamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2765.

Methyl-allyl-anilin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Benzyljodid *E. Wedekind* 1 524; Einw. von Benzylbromid *ders.* 3 3562. — Pikrat. Krystallograph. Untersuch. (Fock) *ders.* 2 1410.

N-Methyl-tetrahydrochinolin (Kairolin), Addit. von Jodessigsäureester u. Allyljodid *E. Wedekind* 1 527; Bild. aus d. Jodmethylat, Eig., Anal., Pikrolonat *L. Knorr* 1 734.

$C_{10}H_{13}Cl$ Chlor-2-cymol, Bild.: aus Carvon, Eucarvon, Caron, Carvenon u. Dihydrocarvon *A. Klages* 2 1520; Bild. aus Carvomenthol, Carvon, Eucarvon, Carvenon u. Dihydrocarvon, Eig., Sulfurir., Anal. *A. Klages, A. Kraith* 3 2554.

Verb. $C_{10}H_{13}Cl$, Bild. aus Dihydroeucarvonchlorid, Eig., Anal., Unterscheid. von Chlor-2-cymol *A. Klages, A. Kraith* 3 2563.

$C_{10}H_{13}Br$ Brom-2-cymol, Bild. aus Carvon, Eig., Anal., Sulfurir. *A. Klages, A. Kraith* 3 2557.

$C_{10}H_{14}O$ *p-tert.*-Butyl-phenol, Bild. aus Phenol u. *tert.*-Butylchlorid in Ggw. von $FeCl_3$, Eig. *A. Gurewitsch* 2 2428.

Camphenon, Verh. gg. Hydroxylamin *C. Harries, I. Matfus* 1 1342.

Carvacrol, Einw. von Harnstoffchlorid auf d. Methyl- u. Aethyl-Aether *L. Gattermann* 1 1120; physikal. Eig. *J. W. Brühl* 1 1224; Bild. aus Carvon mittels Ameisensäure, Eig., Flüchtigk. mit Wasserdampf aus alkal. Lsgg., Nitrosoverb. *A. Klages* 2 1517.

Carvon, Physikal. Eigg. von *d-* — *J. W. Brühl* **1** 1224; Reduct. zum Dicarvelon, Verh. gg. Hydroxylamin *C. Harries* **1** 1316; *C. Harries, F. Kaiser* **1** 1323; Oxaminocarvoxim u. Oxydat. dess. *C. Harries* **1** 1319; *C. Harries, F. Mayrhofer* **1** 1345; Umlager. in Carvacrol mittels Ameisensäure, Ueberf. in Chlor-2-cymol *A. Klages* **2** 1516, 1520; Einw. von PCl_5, PBr_5 u. PJ_3; Ueberf. in Chlor-2- u. Brom-2-Cymol *A. Klages, A. Kraith* **3** 2555.

Diäthyl-3,5-phenol, Darst., Eig., Anal., Bromir., Nitrir., Ueberf. in Oxy-4-diäthoxy-2,6-benzaldehyd *P. Jannasch, A. Rathjen* **2** 2392.

Dihydroanethol (von Landolph), zur Constitut. d. — *A. Klages* **2** 1436.

Eucarvon, Einw. von PCl_5, Ueberf. in Chlor-2-cymol u. Dihydroeucarveol *A. Klages, A. Kraith* **3** 2558, 2562.

Methyl-3-*i*-propyl-6-phenol (Thymol), Flüchtigk. mit Wasserdampf aus alkal. Lsgg., Nitrosoverb. *A. Klages* **2** 1517.

n-Propyl-benzyl-äther, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, H. Apitsch* **1** 80.

p-Propyl-phenolmethyläther, Bild. aus Anethol, Eig., Anal., Verseif., Sulfurir. *A. Klages* **2** 1437.

$C_{10}H_{14}O_2$ Ketodihydrocarvon (Methyl-1-propenyl-4-Dihydroresorcin-2,6), Bild. d. Dioxims aus Oxaminocarvoxim, Eig., Anal., Dibenzoylverb. dess. *C. Harries, F. Mayrhofer* **1** 1347.

Säure $C_{10}H_{14}O_2$ (Dehydrocamphenylsäure?), Bild. aus Camphen, Eig. *W. Jagelki* **2** 1498.

$C_{10}H_{14}O_5$ Pinoylameisensäure, z. Ueberf. in Keto-*i*-camphoronsäure *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2080.

$C_{10}H_{14}O_6$ Aethyliden-bisacetessigsäure. — Diäthylester, Darst., Eig., Anal. d. Enol-Form *P. Rabe* **1** 88.

$C_{10}H_{14}O_7$ Keto-*i*-camphoronsäure, z. Bild. aus Pinoylameisensäure *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2080.

$C_{10}H_{14}N_2$ Phenyl-3-hexahydropyridazin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *S. Gabriel, J. Colman* **1** 402.

Tetrahydro-äthyl-1-phtalazin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Dibenzoylverb. *V. Paul* **2** 2018.

$C_{10}H_{14}Cl_2$ Carvondichlorid, Bild, Eig., Anal, Constitut., Ueberf. in Chlor-2-cymol *A. Klages, A. Kraith* **3** 2555.

$C_{10}H_{15}N$ Diäthylanilin, Oxydat. zu Diäthylanilinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* **1** 352; Bildungsgeschw. von Azofarbstoffen aus — u. Diazobenzolsulfosäure, bezw. Benzoldiazoniumverbb. in Ggw. versch. Säuren *H. Goldschmidt, E. Bürkle* **1** 359, 365, 375.

$C_{10}H_{15}Cl$ Chlor-2-dihydrocymol (Chlor-2-terpadiën), Bild. aus Monobrom-chlor-2-tetrahydrocymol, Eig., Anal., Bromir. *A. Klages, A. Kraith* **3** 2554.

Chlor-2-$\Delta^{1.3}$-terpadiën, Bild. aus Carvenon u. Ueberf. in letzt., Eig., Anal., Bromir., Bild. aus Dihydrocarvon *A. Klages, A. Kraith* 3 2559, 2561.

Dihydroeucarvonchlorid, Bild., Eig., Verh. gg. Brom *A. Klages, A. Kraith* 3 2563.

Pulegonchlorid, Bild., Eig., Constitut., Einw. von Brom u. Ameisensäure *A. Klages* 3 2565.

$C_{10}H_{15}Br$ Brom-campher, Bild., Eig. *A. Klages, A. Kraith* 3 2552 Anm.

$C_{10}H_{16}O$ Allolemonal, Chem. Natur d. —, Ident. mit Citral *F. Tiemann* 1 828.

Camphenilanaldehyd, Bild. aus Camphenylnitrit, Eig., Oxydat. zu Camphenilolsäure u. Camphenilansäure *W. Jagelki* 2 1499.

Campher, Abbau üb. d. Camphenilon *W. Jagelki* 2 1510; Methylenphenylhydrazon d. — u. dessen desmotrope Formen *M. Betti* 2 1995; Constitut. (Bezieh. d. — zur Terpineol-Formel) *G. Wagner, W. Brickner* 2 2325; Constitut. *W. A. Noyes* 2 2290, 2534; Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3626, 3680.

d-Caron, Physikal. Eig. *J. W. Brühl* 1 1225.

Carvenon (Carveol), Physikal. Eig. *J. W. Brühl* 1 1225; Verh. bei d. Reduct. mit Na- od. Al-Amalgam *C. Harries, F. Kaiser* 1 1326; Bild. aus Dihydrocarvon mittels Ameisensäure *A. Klages* 2 1519; Ueberf. in Chlor-2-$\Delta^{1.3}$-terpadiën u. Bild. aus letzt. *A. Klages, A. Kraith* 3 2558.

Carvotanaceton, Physikal. Eig. *J. W. Brühl* 1 1225.

Citral, Einw. von Alkalien in Säuren (Verharz., Spalt. in Methylheptenon u. Acetaldehyd, Ueberf. in Cymol, Verss. zur Verleg. d. dopp. Bindungz. im — dch. NaOH, Einw. von SO_2, Schwefelsäure, Chromsäuremischung) *F. Tiemann* 1 107; Verh. versch. gereinigt. — gg. Semicarbazid; Semicarbazone vom Schmp. 164° u. 171°, Ueberf. ders. in Citral a u. Citral b *ders.* 1 115; Trenn. von Citronellal u. Methylheptenon mittels $NaHSO_3 + NaHCO_3$; Kritik d. Verf. von Flatau u. Labbé, Nachweis in äther. Oelen mittels Na-Sulfit *ders.* 1 812, 816; Ident. d. Citriodoraldehyds u. Allolemonals mit —, Eig. *ders.* 1 828; Vork., Zusammenstell. d. Litteratur d. —, Bestimm. in äther. Oelen, Abscheid. aus Lemongrasöl, Nachweis dch. Ueberf. in *ps*-Jonon *ders.* 1 830.

Citral a, Bild. aus d. Semicarbazon vom Schmp. 164°, Eig., Oxydat., Ueberf. in *ps*-Jonon u. Jonon *F. Tiemann* 1 117.

Citral b, Bild. aus d. Semicarbazon vom Schmp. 171°, Eig., Verh. gg. $KMnO_4$, Chromsäuregemisch, Ueberf. in *ps*-Jonon u. Jonon *F. Tiemann* 1 119.

Citriodoraldehyd, Ident. mit Citral *F. Tiemann* 1 827.

Dihydrocarvon, Physikal. Eig. *J. W. Brühl* 1 1225; Umlager. in Carvenon mittels Ameisensäure *A. Klages* 2 1519;

Einw. von PCl_5, Ueberf. in Chlor-2-cymol *A. Klages, A. Kraith* 3 2560; Schmp. d. Semicarbazons *C. Harries, G. Röder* 3 3372 Anm.

Dihydroeucarvon, Physikal. Eig. *J. W. Brühl* 1 1225; Eig., Verh. geg. PCl_5 *A. Klages, A. Kraith* 3 2563.

Methyl-3-*i*-propyl-5-Δ^2-*cyclo*-hexenon-1, Ueberf. in d. Oxaminooxim *C. Harries, I. Matfus* 1 1342.

Oxycamphen (Camphenol, Carvenol von Marsh u. Hartridge) Z. Constitut. d. — *A. Klages, A. Kraith* 3 2560.

act.-Pinol, Bild. aus *cis*-Pinolglykol-2-chlorhydrin, Eig., Anal., Oxydat. zum *d-cis-trans*-Pinolglykol, Addit. von Brom *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2071.

Pulegon, Einw. von Brom u. PCl_5 *A. Klages* 3 2564; Geschichtl., Constitut., Verh. gg. Hydroxylamin, Al-Amalgam, Ueberf. in *i*- —, Eig. d. Semicarbazons, Darst. aus Polei-Oel, Verh. gg. $FeCl_3$, Trenn. von *i*- —, Bild. von *d*- — aus *a-i*- — *C. Harries, G. Röder* 3 3357.

i-Pulegon, Geschichtl., Constitut., Verh. gg. Hydroxylamin, Al-Amalgam, Auftreten in 2 stereoisomeren Formen, Bild. von *a*- — aus Pulegonhydrobromid, von *β*- — aus Citronellal, Trenn. von Pulegon *C. Harries, G. Röder* 3 3358.

a-i-Pulegon, Bild. aus Pulegonhydrobromid, Eig., Anal., Constitut., Oxim, Semicarbazon, Umlager. in *d*-Pulegon *C. Harries, G. Röder* 3 3362, 3370.

β-i-Pulegon, Bild. aus Citronellal, Constitut., Eig., Anal. d. Semicarbazons u. Oxims *C. Harries, G. Röder* 3 3362, 3371.

m-i-Pulegon (von Wallach), Z. Constitut. d. — *C. Harries, G. Röder* 3 3363.

Tanaceton, Physikal. Eig. *J. W. Brühl* 1 1224.

Tetramethylen-2-*cyclo*-hexanon-1 (Ketopentenpinacolin) Bild., Eig., Anal., Oxim, Oxydat. *W. Meiser* 2 2054.

$C_{10}H_{16}O_2$ *a*-Campholensäure, Constitut., zur Bild. von *a*-Pinonsäure aus — *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2081.

β-Campholensäure, Zur Constitut., Oxydat. u. Bild. aus *a*-Campholensäure *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2081 Anm.

Campholid, Bild. aus Campher dch. d. Caro'sche Reagens, Eig., Anal., Ueberf. in Bromcampholsäure u. Rückbild. aus letzt. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3626, 3631.

cis-Pinoloxyd, Bild. aus *l*-Pinen, Eig., Anal., Ueberf. in *cis*-Pinolglykol *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2065.

$C_{10}H_{16}O_3$ Campheniloisäure (Camphenylsäure), Bild. aus Camphenylenaldehyd, Eig. *W. Jagelki* 2 1499.

Dimethyl-2,6-octanon-3-säure, Bild. aus Menthon u. Dimethyl-2,6-octanol-3-säure, Oxim *A. Baeyer, O. Seuffert* 3 3620.

Homoterpenylsäure-methylketon, Bild. aus *inact.*-Terpineol, Eig., Anal. *G. Wagner, W. Brickner* 2 2315.

α-Pinonsäure, Constitut., zur Ueberf. in *i*-Ketocampher-säure u. Bild. aus α-Campholensäure *G. Wagner, K. Stawinski* 2 2080.

$C_{10}H_{16}O_4$ Camphersäure, Oxydat. zu Oxalsäure u. einer Säure $C_8H_{12}O_5$, Constitut. *L. Balbiano* 1 1017; Constitut. *W. A. Noyes* 2 2288, 2534.

cyclo-Pentan-carbonsäure-1-buttersäure-1, Bild., Eig., Anal. d. Ag-Salzes *W. Meiser* 2 2056.

Digitsäure s. $C_{20}H_{32}O_8$.

Lacton $C_{10}H_{16}O_4$, Bild. aus Campher deh. d. Caro'schen Reagens, Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3628, 3632.

$C_{10}H_{16}O_5$ *i*-Ketocamphersäure, Z. Bild. aus α-Pinonsäure *G. Wagner, K. Stawinski* 2 2080.

$C_{10}H_{16}N_2$ Dimethyl-2,5-diäthyl-3,6-pyrazin, Bild. aus Amino-diäthylketon *E. Jänecke* 1 1096.

Di-*i*-propyl-2,5-pyrazin, Bild., Eig., Anal., Reduct. zu Di-*i*-propyl-2,5-piperazin *M. Conrad, K. Hock* 1 1204.

Tetramethyl-*m*-phenylendiamin, Darst., Eig. *J. Pinnow* 2 1404.

Tetramethyl-*o*-phenylendiamin, Darst., Eig., Anal. *J. Pinnow* 2 1402.

Tetramethyl-*p*-phenylendiamin, Darst. aus *p*-Amino-dimethylanilin *J. Pinnow* 2 1405.

$C_{10}H_{16}Br_2$ Camphendibromid, Bildd., Eig., Anal., Ident. mit d. Verb. $C_{10}H_{15}ClBr$ von Jünger u. Klages *G. Wagner, W. Brickner* 2 2303 Anm.

$C_{10}H_{16}Br_4$ Dipententetrabromid, Bild., Eig., Anal. *G. Wagner, W. Brickner* 2 2314.

$C_{10}H_{17}Cl$ Bornylchlorid, Bild., Verh., Ident. d. Pinenchlorhydrats mit —, chem. Natur d. — aus Borneol u. PCl_5 *G. Wagner, W. Brickner* 2 2302, 2307, 2320.

i-Bornylchlorid, Bild., Verh., Einw. von Brom *G. Wagner, W. Brickner* 2 2303.

Camphenhydrochlorid, Chem. Natur d. — *G. Wagner, W. Brickner* 2 2302, 2321.

Chlor-2-tetrahydrocymol (Chlor-2-Δ^1-terpen), Bild. aus Carvomenthon u. Ueberf. in letzt., Eig., Anal., Einw. von Schwefelsäure, Bromir. *A. Klages, A. Kraith* 3 2551.

Dihydroeucarveolchlorid, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, A. Kraith* 3 2562.

Pinenhydrochlorid, Bild., Verh. gg. K- u. Ag-Acetat, Ident. mit Bornylchlorid *G. Wagner, W. Brickner* 2 2302, 2320.

$C_{10}H_{17}J$ Bornyljodid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. alkoh. KOH, Ag-Nitrat u. -Acetat, Ident. d. Pinenjodhydrats mit — *G. Wagner, W. Brickner* 2 2317.

i-Bornyljodid, Chem. Natur d. — *G. Wagner, W. Brickner* 2 2302, 2320.

Pinenjodhydrat, Gesch., Darst. aus französ. Terpentinöl, Eig., Anal., Verh. gg. Oxydationsmittel, alkoh. KOH, Ag-Nitrat u. -Acetat, Ident. mit Bornyljodid *G. Wagner, W. Brickner* 2 2310.

$C_{10}H_{18}O$ Borneol, Unterscheid. von *i*-Borneol, Einw. von PCl_5, HJ u. HCl, Darst. aus Pinen mittels Trichloressigsäure, Ident. von Pinen-Chlorhydrat u. -Jodhydrat mit Bornyl-Chlorid bezw. -Jodid, Theoret. üb. d. Bild. ders. aus Pinen *G. Wagner, W. Brickner* 2 2304, 2317; Löslichk. d. — u. seines Acetats in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

i-Borneol, Gesch., Unterscheid. von Borneol, Bild. aus Pinen-Chlorhydrat u. -Jodhydrat, Einw. von HJ *G. Wagner, W. Brickner* 2 2304, 2308, 2320.

Carvomenthon (Tetrahydrocarvon), Ueberf. in Chlor-2-tetrahydrocymol u. Rückbild. aus letzt. *A. Klages, A. Kraith* 3 2551; Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3629.

Citronellal, Trenn. von Citral u. Methylheptenon mittels $NaHSO_3$ + $NaHCO_3$, Kritik d. Verf. von Flatau u. Labbé, Eig., Nachweis im Lemongrasöl u. Citronenöl *F. Tiemann* 1 812, 818; Condensat. mit Cyanessigsäure *ders.* 1 824; Vork. von *i*-Pulegol im käufl. — *ders.* 1 825; Nachweis im Lemongrasöl *ders.* 1 834; Ueberf. in *β-i*-Pulegon, Constitut. *C. Harries, G. Röder* 3 3362, 3371.

Dihydroeucarveol, Bild., Eig., Einw. von PCl_5, Acetat *A. Klages, A. Kraith* 3 2562.

Geraniol, Nachweis im Lemongrasöl, Eig. *F. Tiemann* 1 835.

Linalool, Vork. von — u. Linalylacetat im äther. Jasminblüthenöl *A. Hesse, F. Müller* 1 570, 768; Verh. gg. $KMnO_4$, quantitat. Bestimm. in Gemengen von —, Linalylacetat, Benzylalkohol u. Benzylacetat, sowie im äther. Jasminblüthenöl *dies.* 1 772.

Menthon, Ueberf. in Dimethyl-2,6-octanon-3-säure u. Dimethyl-2,6 octansäureolid-3.8 *A. Baeyer, O. Seuffert* 3 3620; Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3628.

i-Pulegol, Vork. im käufl. Citronellal, Oxydat. zu *i*-Pulegon *F. Tiemann* 1 825.

d-Terpineol, Vork. im Majoran-Oel, Eig., Anal., Ueberf. in Trioxyhexahydrocymol *W. Biltz* 1 996.

inact.-Terpineol, Bild. d. — -Acetats aus Pinenjodhydrat, Eig., Oxydat. zu Homoterpenylsäure-methylketon *G. Wagner, W. Brickner* 2 2313; Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3633.

$C_{10}H_{18}O_2$ Dimethyl-2,6-octansäureolid-3,8, Bild. in 2 Modificatt., Eig., Anal., opt. Verh. *A. Baeyer, O. Seuffert* 3 3622; Darst. aus Menthon mittels d. Caro'schen Reagens; Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3628.

Dioxy-1,1-dipentamethenyl-1,1'(Ketopentenpina-

con), Bild., Eig., Anal., Anhydrid, Ueberf. in d. Pinacolin *W. Meiser* 2 2053.

s-Lacton d. *i*-Propyl-5-heptanol-2-säure, Bild. aus Tetrahydrocarvon dch. d. Caro'sche Reagens, Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3629.

inact.-(*cis*)-Sobrerol, Constitut., Bild. aus *cis*-Menthendichlor-1,2-diol-6,8, Eig., Anal. *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2068, 2076.

$C_{10}H_{18}O_3$ Aethoxy-1-hexahydro-*o*-tolylsäure, Bild., Eig., Anal. *W. Sernow* 1 1170.

cis-Pinolglykol (vom F. 124°), Bild. aus *cis*-Pinoloxyd u. *cis*-Pinolglykol-2-chlorhydrin, Eig., Anal., Acetat, Oxydat. zu Terpenylsäure u. Essigsäure *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2066.

cis-trans-Pinolglykol (aus Pinol; F. 129°), Eig., Acetat, krystallograph. Untersuch. (Wulff), Oxydat. mit $KMnO_4$, Ueberf. in *cis-trans*-Sobrerytrit *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2067.

d-cis-trans-Pinolglykol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Terpenylsäure u. Terebinsäure *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2072.

Nopinolglykol, Bild., Eig., Anal., Oxydat., Constitut. *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2082.

i-Valeriansäureanhydrid, Einw. auf aromat. Thioharnstoffe *A. Hugershoff* 3 3649.

$C_{10}H_{18}O_4$ Methylbernsteinsäure-*l*-amylester, Bild., Eig. *P. Walden* 3 2704.

$C_{10}H_{19}Cl$ Chlor-2-hexahydrocymol, Bild. aus Carvomenthol, Eig. *A. Klages, A. Kraith* 3 2551.

$C_{10}H_{20}O$ Carvomenthol (Tetrahydrocarveol), Ueberf. in Chlor-2-hexahydrocymol u. Carvomenthon *A. Klages, A. Kraith* 3 2551.

l-Menthol, Spalt. d. *racem.* Mandelsäure dch. Esterificir. mit — *W. Marckwald, A. Mc Kenzie* 2 2132; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Ueberf. in Menthylxanthogensäureester u. Dimenthyldixanthogenat, Darst. von Menthen aus diesen Verbb. *L. Tschugaeff* 3 3333.

$C_{10}H_{20}O_3$ Dimethyl-2,6-octanol-3-säure, Bild. in 2 Modificatt., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-2,6-octanon-3-säure, Lacton, Ag-Salz, opt. Verh. *A. Baeyer, O. Seuffert* 3 3623.

Trioxy-hexahydrocymol, Bild. aus *d*-Terpineol, Eig., Anal., Oxydat. zu einem Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ *W. Bilte* 1 997; Bild. aus Terpineol dch. d. Caro'sche Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3633.

$C_{10}H_{20}O_4$ *cis*-Sobrerytrit (Menthantetrol-1,2,6,8), Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Terpenylsäure u. Essigsäure, Unterscheid. vom Sobrerytrit aus *inact.* Sobrerol *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2065, 2069, 2077.

cis-trans-Sobrerytrit (aus *inact.*-Sobrerol), Bild. aus *cis-trans*-Pinolglykol, Eig., Configurat. *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2069.

$C_{10}H_{20}N_2$ Dihydrocarvyldiamin (Methyl-1-propenyl-4-diamino-2,6-hexahydrobenzol), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Dibenzoylverb., Einw. von Phenylcyanat u. Phenylsenföl, trockne Destillat. d. Chlorhydrates *C. Harries, F. Mayrhofer* 1 1350.

$C_{10}H_{21}N$ N-*i*-Amyl-piperidin, Bild., Eig., Salze, Einw. von H_2O_2, Rückbild. aus d. N-Oxyd, Bild. d. Sulfats aus d. N-Oxy-N-sulfosäureanhydrid *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2514.

$C_{10}H_{22}N_2$ Di-*i*-propyl-2,5-piperazin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Dinitrosoprod. *M. Conrad, K. Hock* 1 1204.

$C_{10}H_{23}N$ Diamylamin, Einw.: von Aethylenoxyd *L. Knorr* 1 730; von Bromcyan *O. Wallach* 2 1873.

10 III

$C_{10}H_4O_2Cl_2$ Dichlor-2,3-naphtochinon-1,4, Einw.: von Malonester *C. Liebermann* 1 264; von Cyanessigester *ders.* 1 917.

$C_{10}H_4O_2Br_2$ Dibrom-2,3-naphtochinon-1,4, Einw. von Malonester, Acetessigester, Na-Aethylat *C. Liebermann* 1 262; versch. Beweglichk. d. beiden Br-Atome im —, Einw. von Anilin, β-Naphtylamin u. Benzylamin *C. Liebermann, S. Schlossberg* 2 2098.

Dibrom-3,4-naphtochinon-1,2, Einw. von Malonester *C. Liebermann* 1 264.

$C_{10}H_5O_2Br$ Brom-2-naphtochinon-1,4, Ident. d. Bromindons von Meldola u. Hughes mit —, Ueberf. in Dibrom-2,3-naphtochinon-1,4, Verh. gg. Na-Malonester *C. Liebermann, S. Schlossberg* 1 548; Bild. aus Dibrom-2,4-α-naphtol, Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-2,3-α-naphtochinon, Einw. von Anilin, β-Naphtylamin u. Benzylamin *dies.* 2 2097.

$C_{10}H_5O_3Br$ Oxy-2-brom-3-naphtochinon-1,4, Bild., Eig., Aethyläther *C. Liebermann* 1 263; Bild. aus Anilino-3-brom-2-naphtochinon-1,4, Eig., Anal., Ba-Salz, Oxydat. zu Phtalsäure, Ident. d. Brom-oxy-indons von Meldola u. Hughes mit — *C. Liebermann, S. Schlossberg* 2 2099.

$C_{10}H_5O_6N_3$ Trinitro-1,3,8-naphtalin, Bild., Eig., Verb. gg. Sulfit *P. Friedländer* 3 3531.

$C_{10}H_5O_7N_3$ Naphtopikrinsäure, Erkenn. als Trinitro-2,4,5-naphtol-1 *C. Gräbe* 3 2878.

Trinitro-2,4,5-naphtol-1 (Naphtopikrinsäure), Bild. aus Nitroso-4-nitro-5-naphtol-1, Eig., Constitut. *C. Gräbe* 3 2877.

Trinitro-2,4,8-naphtol-1, Bild., Eig. *C. Gräbe* 3 2879; Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer* 3 3530.

$C_{10}H_6ON_2$ *ana*-Amino-chinolin-γ-carbonsäure-anhydrid (*ana*-Amino-cinchoninsäureanhydrid), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *ana*-Amino-cinchoninsäure *W. Königs, E. Lossow* 1 719.

$C_{10}H_6OBr_2$ Dibrom-2,4-naphtol-1, Verh. gg. conc. Salpetersäure *C. Liebermann, S. Schlossberg* **1** 546; *R. Meldola* **1** 868; Nichtbild. von Indonderivaten bei d. Oxydat. d. — *C. Liebermann, S. Schlossberg* **2** 2095.

$C_{10}H_6O_2N_6$ Base $C_{10}H_6O_2N_6$, Bild. aus Methyl-4-pyrimidin u. Salpetersäure, Eig., Anal., Salze *S. Gabriel, J. Colman* **3** 2934.

$C_{10}H_6O_4N_2$ Dinitro-1,3-naphtalin, Nichtbild. bei d. Nitrir. von Nitro-1-naphtalin *P. Friedländer* **3** 3531.

Dinitro-1,5-naphtalin, Umlager. in Nitroso-4-nitro-8-naphtol-1 *C. Gräbe* **3** 2879; Umlager. in Nitroso-4-nitro-8-naphtol-1, Darst., Trenn. von Dinitro-1,8-naphtalin, Eig. *P. Friedländer* **3** 3528.

Dinitro-1,8-naphtalin, Umlager. in Nitroso-4-nitro-5-naphtol-1 *C. Gräbe* **3** 2876; Umlager. in Nitroso-4-nitro-5-naphtol-1, Darst., Trenn. von Dinitro-1,5-naphtalin, Ueberf. in Trinitro-1,3,8-naphtalin *P. Friedländer* **3** 3528.

ana-Nitro-chinolin-*γ*-carbonsäure (*ana*-Nitro-cinchoninsäure), Darst., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in *ana*-Nitrochinolin u. *ana*-Amino-cinchoninsäure bezw. deren Anhydrid *W. Königs, E. Lossow* **1** 717.

Nitroso-4-nitro-5-naphtol-1, Bild. aus Dinitro-1,8-naphtalin, Ueberf. in Naphtopikrinsäure u. Nitro-3-phtalsäure, Reduct. *C. Gräbe* **3** 2877; Bild. aus Dinitro-1,8-naphtalin, Benzoylverb., Oxydat. zu Dinitro-4,5-naphtol *P. Friedländer* **3** 3528.

Nitroso-4-nitro-8-naphtol-1, Bild. aus Dinitro-1,5-naphtalin, Einw. von Salpetersäure *C. Gräbe* **3** 2879; Bild. aus Dinitro-1,5-naphtalin, Benzoylverb., Oxydat. zu Dinitro-4,8-naphtol *P. Friedländer* **3** 3528.

$C_{10}H_6O_5N_2$ Dinitro-4,5-naphtol-1, Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer* **3** 3529.

Dinitro-4,8-naphtol-1, Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer* **3** 3529.

$C_{10}H_6O_5S_2$ Naphtalindisulfosäure-1,2-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1156.

$C_{10}H_6O_6S$ Oxy-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure, Darst. aus Naphtolgelb S, Diamino-2,4-naphtol-1-sulfosäure-7, Amino-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7 u. deren Acetylverb., Eig., Anal. von Salzen, Einw. von Anilin, Phenylhydrazin, *o*-Phenylendiamin u. Phenyl-*o*-phenylendiamin *F. Gaess* **1** 231, 235, 237.

$C_{10}H_6O_6S_2$ Naphtosulton-1,8-sulfosäure-4, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes, Ueberf. in *α*-Naphtol *L. Gattermann* **1** 1158.

$C_{10}H_7O_2N$ Amino-4-naphtochinon-1,2. — Acetylverb. Condensat. mit Phenyl-naphtylendiamin-1,2 *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* **1** 939.

Amino-6-naphtochinon-1,2. — Acetylverb. Condensat. mit Phenyl-*o*-phenylendiamin *F. Kehrmann, M. Ravinson* **1** 927.

Amino-5-naphtochinon-1,4, Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer* **3** 3530. — Acetylverb., Bild. aus Triacetyl-dioxy-1,4-amino-5-naphtalin, Eig. *C. Gräbe* **3** 2879.

Chinolin-α-carbonsäure (Chinaldinsäure), Bild. aus α-Chinolyl-Propandiol u. -Butantriol *W. Königs* **1** 226, 229.

Chinolin-γ-carbonsäure (Cinchoninsäure), Ueberf. in *ana*-Nitro-cinchoninsäure *W. Königs, E. Lossow* **1** 717. — s. im Formelregister zu Band **31** auf S. 3566 unter $C_{11}H_9O_2N$ (irrthümlich statt $C_{10}H_7O_2N$).

Nitro-1-naphtalin, Nitrir. *P. Friedländer* **3** 3531.

$C_{10}H_7O_2N_3$ Nitrophenyl-3-pyridazin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *S. Gabriel, J. Colman* **1** 403.

$C_{10}H_7N_2Cl$ Phenyl-3-chlor-6-pyridazin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na-Methylat u. HJ + P *S. Gabriel, J. Colman* **1** 400.

$C_{10}H_7N_2Cl_3$ Methyl-3-*p*-chlorphenyl-1-dichlor-4,5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Pasternack* **2** 2411.

$C_{10}H_7N_2J$ Phenyl-3-jod-6 pyridazin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-3-pyridazin *S. Gabriel, J. Colman* **1** 401.

$C_{10}H_8ON_2$ Oxyphenyl-3-pyridazin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* **1** 404.

p-Oxyphenyl-3-pyridazin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Pyridazin-carbonsäure-3 *S. Gabriel, J. Colman* **1** 407.

Phenyl-3-pyridazon, Bild., Eig., Anal., Einw. von $POCl_3$ *S. Gabriel, J. Colman* **1** 400.

$C_{10}H_8O_2N_2$ *ana*-Amino-chinolin-γ-carbonsäure (*ana*-Amino-cinchoninsäure), Bild., Eig., Anal. d. Ag-Salzes *W. Königs, E. Lossow* **1** 719.

$C_{10}H_8O_2Br_2$ Methyl-3-*i*-cumarin-dibromid, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* **1** 967.

$C_{10}H_8O_2S$ α-Naphtalinsulfinsäure, Darst. *L. Gattermann* **1** 1141.

β-Naphtalinsulfinsäure, Darst., Eig. *L. Gattermann* **1** 1142.

$C_{10}H_8O_3N_2$ Phenyl-oximino-oxazolon-methyläther, Bild., Eig., Anal. *J. Guinchard* **2** 1738.

$C_{10}H_8O_3S_2$ Thionaphtol-1-sulfosäure-2, Bild., Eig., Anal. d. Na-Sn-Salzes *L. Gattermann* **1** 1152.

Thionaphtol-1-sulfosäure-4, Bild., Eig., Anal. d. Na- u. Na-Sn-Salzes *L. Gattermann* **1** 1152.

$C_{10}H_8O_4N_2$ *p*-Phenylen-bis-nitroäthylen, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* **1** 1295.

$C_{10}H_8O_4S$ Naphtol-1-sulfosäure-4, Azofarbstoffe aus — u. substituirt. Phenetolen *F. Reverdin, F. Düring* **1** 167.

$C_{10}H_8O_5S_2$ Naphtalin-sulfin-1-sulfosäure-2, Darst., Eig., Anal. d. sauren Na-Salzes, Reduct. zur Thionaphtol-1-sulfosäure-2, Oxydat. zur Naphtalindisulfosäure-1,2 *L. Gattermann* **1** 1146, 1152, 1156.

Naphtalin-sulfin-1-sulfosäure-4, Darst., Eig., Anal., Na-Salz, Reduct. zu Thionaphtol-1-sulfosäure-4, Oxydat. zur Naphtalin-disulfosäure-1,4 *L. Gattermann* **1** 1145, 1152, 1156.

$C_{10}H_8O_6S_2$ Naphtalindisulfosäure-1,2, Darst. aus Naphtalin-sulfin-1-sulfosäure-2, Ueberf. in d. Anhydrid *L. Gattermann* **1** 1156.

Naphtalindisulfosäure-1,4, Darst. aus Naphtalin-sulfin-1-sulfosäure-4, Eig. d. Na-Salzes u. Chlorids, Eig., Anal. d. Amids u. Anilids, Ueberf. in Nitro-8-, Amino-8-Naphtalin-1,4-disulfosäure u. Naphtalin-trisulfosäure-1,4,8 *L. Gattermann* **1** 1156.

Naphtalindisulfosäure-1,5, Bild., Eig., Ueberf. in Naphtalintrisulfosäure-1,3,5 *H. Erdmann* **3** 3186.

$C_{10}H_8O_6S_3$ Thionaphtol-2-disulfosäure-4,8, Bild., Eig., Anal. d. Dinatriumsalzes *L. Gattermann* **1** 1152.

$C_{10}H_8O_7S_2$ β-Naphtol-2-disulfosäure-3,6 (R-Säure), Azofarbstoffe aus — u. substituirt. Phenolen *F. Reverdin, F. Düring* **1** 167.

$C_{10}N_2O_8S_3$ Naphtalin-sulfin-2-disulfosäure-4,8, Darst., Eig., Anal. d. Dinatriumsalzes, Reduct. zur Thionaphtol-2-disulfosäure-4,8, Oxydat. zu Naphtalintrisulfosäure-1,3,5 *L. Gattermann* **1** 1146, 1152, 1158.

Naphtalin-sulfin-8-disulfosäure-1,4, Bild., Eig., Oxydat. zu Naphtalintrisulfosäure-1,4,8 *L. Gattermann* **1** 1157.

$C_{10}H_8O_9S_3$ Naphtalin-trisulfosäure-1,3,5, Bild. Eig., Anal. d. Trinatriumsalzes u. Trichlorids *L. Gattermann* **1** 1158; Darst., Eig., Anal. von Salzen, Bestimm. mittels Anilin *H. Erdmann* **3** 3186.

Naphtalin-trisulfosäure-1,4,8, Bild., Eig. — Trichlorid, Eig. *L. Gattermann* **1** 1158.

$C_{10}H_8NCl$ Chlor-1-naphtylamin-2, Bild., Eig., Anal. d. Formylverb. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* **3** 3638.

α-Chlor-*p*-toluchinolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von KSH *O. Fischer* **1** 1304.

$C_{10}H_8N_2Cl_2$ Methyl-3-phenyl-1-dichlor-4,5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Einw. von Jodmethyl *A. Michaelis, R. Pasternack* **2** 2410.

$C_{10}H_9ON$ N-Methyl-chinolon, Einw. von PBr_5 *O. Fischer* **1** 1304.

α-Methyl-γ-oxy-chinolin, Bild. aus *o*-Acetamino-acetophenon, Eig., Anal. *R. Camps* **3** 3230.

γ-Methyl-α-oxy-chinolin, Bild. aus *o*-Acetylamino-acetophenon, Eig., Anal. *R. Camps* **3** 3230.

$C_{10}H_9OBr_5$ *p*-Aethoxy-tribrom-*o*-xylylenbromid, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3022; vgl. *K. Auwers* **3** 2997.

$C_{10}H_9O_2N$ *p*-Amino-β-methylcumarin, Darst., Eig., Anal., Acetyl- u. Benzoyl-Verb., Methylir., [Ueberf. in β-Methyl-umbelliferon *H. v. Pechmann, O. Schwarz* **3** 3696; vgl. *H. v. Pechmann* **3** 3685.

Anhydrid d. Methyl-benzyl-ketonoxim-*o*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* **1** 966.

Dioxy-1,4-amino-5-naphtalin, Bild., Eig., Salze, Tri-

acetylverb., Oxydat. zu Acetamino-5-*a*-naphtochinon *C. Graebe* 3 2878.

Dioxy-4,7(?)-chinaldin, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb. *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3704; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3686.

β-Methyl-indol-*a*-carbonsäure (Skatolcarbonsäure), Bild. aus C-*o*-Acetoanilino-essigester *R. Camps* 3 3284.

Oxy-7(?)-lepidon, Bild. bei d. Einw. von *m*-Aminophenol auf Acetessigester, Darst., Eig., Anal., Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3700; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3687.

Succinanil, Elektrolyt. Reduct. zu N-Phenyl-pyrrolidon *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 74.

$C_{10}H_9O_3Br_5$ Pentabrom-1', 1', 3, 4, 6-dimethoxy-2', 2'-*o*-xylenol (Dimethylacetal d. Dibrommethyl-2-oxy-4-tribrom-3,5,6-benzaldehyds), Bild., Eig., Anal., Spalt. *K. Auwers, H. Burrows* 3 3035; vgl. *K. Auwers* 3 3005.

$C_{10}H_9O_4N$ *p*-Methyl-*m*-nitro-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Methyl- u. Aethyl-Ester *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2285.

m-Nitro-äthylphtalid, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* 1 961.

$C_{10}H_9O_5N_3$ Acetoglyoxylsäure-*m*-nitrophenylhydrazon (Butanonsäure-2-*m*-nitrophenylhydrazon). — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 2 1920.

p-Nitrobenzol-azo-acetessigsäure. — Aethylester, Bild. aus Benzolazoacetessigester, Eig., Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-*p*-nitrobenzolazo-4-pyrazolon-5 *C. Bülow* 1 208.

$C_{10}H_9NS$ *a*-Mercapto-*p*-toluchinolin, Bild., Eig., Anal., Jodäthylat, S-Methyläther, Einw. von H_2O_2 *O. Fischer* 1 1305.

$C_{10}H_9N_2Cl$ Aethyl-1-chlor-4-phtalazin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Einw. von HJ *V. Paul* 2 2016.

Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol, Darst., Bild. aus Antipyrin u. seinem Chlormethylat, Eig., Anal., Salze, Chlor-, Brom- u. Jod-Methylat, Einw. von Jodäthyl, Bromir., Chlorir. *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2402.

$C_{10}H_9N_2J$ Aethyl-1-jod-4-phtalazin, Bild., Eig., Anal., Salze *V. Paul* 2 2017.

Methyl-3-phenyl-1-jod-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. d. Chlor- u. Jod-Aethylats *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2408.

$C_{10}H_{10}ON_2$ Aethyl-1-phtalazon, Bild., Eig., Ueberf. in Aethyl-1-chlor-4-phtalazin *V. Paul* 2 2016.

Aethyl-3-phtalazon, Bild., Eig., Anal. *V. Paul* 2 2020.

Diamino-4,5-naphtol-1, Verb. gg. $FeCl_3$, Oxydat. zu Amino-5-naphtochinon-1,4 *P. Friedländer* 3 3530.

Methyl-3-phenyl-1-oxy-5-pyrazol, Auffass. d. salzs. Antipyrins als Chlormethylat-2 d. — *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2400.

Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Einw. von $POCl_3$ u. PCl_5 *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2402.

Phenyl-pyridazinon, Bild. aus β-Benzoylpropionsäure, Eig., Einw. von Brom *S. Gabriel, J. Colman* 1 399.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Benzoylacrylsäure-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 1 398.

$C_{10}H_{10}O_2Br_4$ Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenbromhydrin-1,2-äthyläther-1, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3019; vgl. *K. Auwers* 3 2996.

$C_{10}H_{10}O_3N_2$ Benzol-azo-acetessigsäure. — Aethylester, Bild. aus *i*-Diazobenzolnatrium u. Acetessigester, Eig., Anal., Constitut., Nitrir. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal., Constitut., Verh. gg. Phenylhydrazin. — Amid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Phenylhydrazin u. Hydroxylamin. — Methylamid, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 1. 198, 205.

N, N'-Dimethyl-benzimidazolon-*m*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrir. *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2183.

β-Methyl-μ-*o*-nitrophenyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in β-Oxypropylamin-*o*-nitrobenzoat *A. Uedinck* 1 978.

β-Methyl-μ-*p*-nitrophenyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Amino-*i*-propyl-*p*-nitrobenzoat *A. Uedinck* 1 978.

$C_{10}H_{10}N_4S_2$ Methyl-4-pyrimidindisulfid-6, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *S. Gabriel, J. Colman* 3 2933.

$C_{10}H_{11}ON$ Chinolin-N-methylhydroxyd, Constitut., elektr. Leitfähigk., Uebergang in N-Methylchinolinoxyd *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3117.

i-Chinolin-N-methylhydroxyd, Eig., Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3120.

β-Methyl-μ-phenyl-oxazolin, Darst., Eig., Ueberf. in β-Oxypropyl-benzylamin *A. Uedinck* 1 968.

N-Methyl-*p*-toluchinolon, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in α-Chlor-*p*-toluchinolin *O. Fischer* 1 1304.

N-Phenyl-pyrrolidon, Bild. aus Succinanil, Eig., Anal. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 74.

$C_{10}H_{11}ON_3$ Base $C_{10}H_{11}ON_3$ (Phenyl-6-amino-2-oxy-4-dihydropyrimidin?) Bild. aus Guanidin u. Zimmtsäureester, Eig. *W. Traube, R. Schwarz* 3 3164 Anm.

$C_{10}H_{11}OBr_3$ Diäthyl-3,5-tribrom-2,4,6-phenol, Bild., Eig., Anal. *P. Jannasch, A. Rathjen* 2 2392.

$C_{10}H_{11}O_2N$ μ-Methyl-methoxy-toluoxazol, Bild., Eig., Anal. *F. Henrich* 3 3420.

$C_{10}H_{11}O_2Br_3$ Methyl-3-brommethyl-6-oxy-4-dibrom-2,5-benzylmethyläther (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-bromhydrin-methyläther.) Bild., Eig., Anal., Reduct. *K. Auwers, A. Ebner* 3 3462; vgl. *K. Auwers* 3 3451.

$C_{10}H_{11}O_3N$ C-*o*-Acetoanilino-essigsäure, Bild., Eig. — Aethylester, Ueberf. in Skatol u. Skatolcarbonsäure *R. Camps* 3 3234.

Methyl-benzyl-ketonoxim-*o*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Anhydrid *J. Gottlieb* **1** 965.

m-Oxyphenylamino-crotonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Ueberf. in Dioxy-4,7(?)-chinaldin *H. v. Pechmann, O. Schwarz* **3** 3704; vgl. *H. v. Pechmann* **3** 3686.

$C_{10}H_{11}O_3Br_3$ Oxy-4-tribrom-2,5,6-xylylenglykoldimethyläther-1,3, Bild., Eig., Anal. d. Acetylverb., Einw. von HBr, Ueberf. in d. Trimethyläther *K. Auwers, W. Hampe* **3** 3011; vgl. *K. Auwers* **3** 2989.

Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenglykoldimethyläther-1,2, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3021; vgl. *K. Auwers* **3** 2997.

$C_{10}H_{11}O_4N$ Nitro-*o*-propyl-benzoësäure, Bild., Eig., Anal., Reduct. *J. Gottlieb* **1** 964.

$C_{10}H_{11}O_7N_3$ Diäthyl-3,5-trinitro-2,4,6-phenol, Bild., Eig., Anal., Anilinsalz *P. Jannasch, A. Rathjen* **2** 2392.

$C_{10}H_{11}ClBr_4$ Tetrabrom-pulegonchlorid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Chinolin *A. Klages* **3** 2565.

$C_{10}H_{12}ON_2$ μ-Methyl-*m*-äthoxy-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Phtalsäureanhydrid, Methylir., Salze, physiolog. Wirk. *G. Cohn* **2** 2240.

N,N',*m*-Trimethyl-benzimidazolon, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, C. Sümann* **2** 2184, 2187.

$C_{10}H_{12}O_2Br_2$ Dimethyl-2,4-oxy-5-dibrom-3,6-benzylmethyläther (*m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumyl-methyläther), Bild. aus d. Methyläther d. *m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-chlorhydrins, Eig., Ueberf. in d. *ps*-Cumenoltribromid vom Schmp. 128° *K. Auwers, A. Ebner* **3** 3465; vgl. *K. Auwers* **3** 3452; Bild. aus *m*-Oxy-dibrom *ps*-cumylbromid, Eig., Anal. d. Acetylverb. *K. Auwers, Th. Maas* **3** 3471.

Dimethyl-2,5-oxy-4-dibrom-3,6-benzylmethyläther (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumyl-methyläther). — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-*p*-acetoxy-ω-*ps*-cumyl-Chlorid, -Bromid u. -Jodid *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3302; Bild. aus d. *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-bromhydrin-methyläther, Eig., Ueberf. in *ps*-Cumenoltribromid *K. Auwers, A. Ebner* **3** 3463; vgl. *K. Auwers* **3** 3451.

Dimethyl-3,5-oxy-4-dibrom-2,6-benzylmethyläther (*p*-Oxy-dibrom-mesityl-methyläther), Bild., Eig., Anal., Acetylverb. u. Ueberf. ders. in Dibrom-*p*-acetoxy-mesityljodid *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3304.

$C_{10}H_{12}O_3Br_2$ Methyl-4-oxy-5-dibrom-3,6-xylylenglykol-1,2-methyläther-1 (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-glykol-monomethyläther), Bild., Eig., Anal., Diacetat u. Monoacetat, Einw. von HBr u. HCl *K. Auwers, A. Ebner* **3** 3459; vgl. *K. Auwers* **3** 3450.

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ Amino-*i*-propyl-*o*-nitrobenzoat, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Uedinck* **1** 978.

Amino-*i*-propyl-*p*-nitrobenzoat, Bild., Eig., Anal., Salze *A. Uedinck* 1 979.

$C_{10}H_{12}O_4S_2$ Phenyl-2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal., Bromir. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1384.

$C_{10}H_{12}O_6N_2$ *p*-Phenylen-bis-nitroäthanol, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes *J. Thiele* 1 1295.

$C_{10}H_{12}N_2S$ N-Benzyläthylen-ψ-thioharnstoff, B. 29 2385 Z. 5, 8 u. 9 v. o. statt — lies Aethylen-ν-benzyl-ψ-thioharnstoff *A. Uedinck* 1 973 Anm.

Trimethylen-phenyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2035.

$C_{10}H_{13}ON$ *o*-Dimethylamino-phenolvinyläther, Bild., Eig., Anal., Vergl. mit N-Methyl-phenmorpholin, Jodmethylat, Pikrolonat *L. Knorr* 1 784.

p-Tolyl-formimidoäthyläther, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-*p*-tolyl-formamidin *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 37.

$C_{10}H_{13}O_2N$ Amino-*o*-propylbenzoësäure, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* 1 964.

Nitroso-carvacrol, Darst., Eig. *A. Klages* 2 1518.

Nitroso-thymol, Darst., Eig. *A. Klages* 2 1518.

Oxy-2-dimethylamino-4-acetophenon, Bild. aus *p*-Dimethylamino-β-methylcumarin, Eig., Anal. *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3691, vgl. *H. v. Pechmann* 3 3684.

β-Oxypropyl-benzamid, Bild., Eig., Ueberf. in β-Methyl-μ-phenyl-oxazolin *A. Uedinck* 1 968.

$C_{10}H_{13}O_4N$ Diäthoxy-nitro-benzol (-1, 2, 4?), Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2690.

$C_{10}H_{13}NS$ *o*-Propyl-thiobenzamid, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* 1 963.

$C_{10}H_{14}ON_2$ N,*m*-Dimethyl-benzimidazol-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2186.

N,μ-Dimethyl-benzimidazol-*N'*-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Oxydat., Ueberf. in *N,N',μ*-Trimethyl-benzimidazolinol *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2188.

p-Nitroso-diäthylanilin, Condensat. mit Benzylcyamid u. *p*-Nitrobenzylcyanid *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2345.

N,N',μ-Trimethyl-benzimidazolinol, Bild., Eig., Anal., Constitut. *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2185 Anm., 2190.

$C_{10}H_{14}OS$ *o*-Aethoxy-thiophenoläthyläther, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1148.

p-Aethoxy-thiophenoläthyläther, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1149.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Nitroso-β-oxypropylbenzylamin, Bild., Eig., Anal. *A. Uedinck* 1 970.

$C_{10}H_{14}O_3N_2$ Phtalaldehydsäurehydrazon-äthylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phtalazon *V. Paul* 2 2020.

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ *d*-Erythronsäure-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *O. Ruff* 3 3680.

$C_{10}H_{14}O_4S$ *p*-Propylanisol-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Ba-Salz, Chlorid, Amid *A. Klages* 2 1438.

$C_{10}H_{14}NCl$ *β*-Chlorpropyl-benzylamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Uedinck* 1 970.

$C_{10}H_{14}NBr$ *β*-Brompropyl-benzylamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Verh. gg. KOH u. KSCN *A. Uedinck* 1 971.

$C_{10}H_{14}NJ$ *β*-Jodpropyl-benzylamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Uedinck* 1 971.

$C_{10}H_{14}ClBr$ Chlor-2-brom-dihydrocymol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Chlor-2-cymol *A. Klages, A. Kraith* 3 2554.

Chlor-2-brom-terpadien, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Chlor-2-cymol *A. Klages, A. Kraith* 3 2559.

$C_{10}H_{15}ON$ *m*-Diäthylaminophenol, Condensat. mit Acetessigester *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3695.

Diäthylanilinoxyd, Darst., Eig., Anal. von Salzen *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 352.

β-Oxypropyl-benzylamin, Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrosoverb., Ueberf. in *β*-Chlor-, *β*-Jod- u. *β*-Brom-Benzylamin *A. Uedinck* 1 969.

δ-Phenoxy-butylamin, Bild., Benzoylverb., Ueberf. in *δ*-Phenoxybutylphtalimid *S. Gabriel, Th. A. Maass* 1 1267.

$C_{10}H_{15}O_2N$ Camphenylnitrit, Bild. aus Camphen, Eig., Reduct, Oxydat., Ueberf. in Camphenilaldehyd *W. Jagelki* 2 1499.

N-Dimethyl-morpholiniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Aufspalt. z. Vinyläther d. Dimethyl-o-aminophenols *L. Knorr* 1 734.

$C_{10}H_{15}O_2Cl$ Keton $C_{10}H_{15}O_2Cl$, Bild. aus *cis*-Pinolglykol-1-chlorhydrin *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2078.

$C_{10}H_{16}O_5N_2$ Camphen-nitro-nitrosit, Bild., Eig. *W. Jagelki* 2 1501.

$C_{10}H_{15}N_3S$ *syn*-Aethyl-4-*o*-tolyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

syn-Methyl-4-*as.*-*m*-xylyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_{10}H_{16}OBr_2$ Pinoldibromid, Bild. aus *act.* Pinol, Eig., Anal. *G. Wagner, K. Slawinski* 2 2072.

$C_{10}H_{16}O_2N_2$ Ketodihydrocarvon-dioxim (Methyl-1-propenyl-4-dihydroresorcin-2,6-dioxim), Bild., Eig., Anal., Dibenzoylverb. *C. Harries, F. Mayrhofer* 1 1347.

$C_{10}H_{16}O_3N_2$ Camphennitrosit, Bild., Constitut., Uebergang in Camphenylnitrit, K-Salz, Benzoylverb. *W. Jagelki* 2 1499.

$C_{10}H_{16}N_2S$ Trimethyl-4,6,6-allyl-3-dihydropyrimidylmercaptan-2 (Anhydro-diacetonallylthioharnstoff), Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, Methyläther *W. Traube, H. Lorenz* 3 3159.

$C_{10}H_{16}ClBr$ Chlor-2-brom-tetrahydrocymol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Chlor-2-dihydrocymol *A. Klages, A. Kraith* 3 2553.

Verb. $C_{10}H_{16}ClBr$ (von Jünger u. Klages) Erkenn. als Camphendibromid *G. Wagner, W. Brickner* **2** 2303 Anm.

$C_{10}H_{17}ON$ Amino-campher, Darst. aus *i*-Nitrosocampher, Eig., Ueberf. in Dihydrodicamphenpyrazin, Salze, Methylir. *P. Duden, W. Pritzkow* **2** 1538.

$C_{10}H_{17}OBr$ Pulegonhydrobromid, Einw. von $Pb(OH)_2$ u. $Pb(OH).NO_3$, Bild. von Methyl-*cyclo*-hexanon u. *α-i*-Pulegon *C. Harries, G. Röder* **3** 3367.

$C_{10}H_{17}O_2N$ N-Methyl-*α*-tetramethylpyrrolin-*β*-carbonsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal., Jodhydrat, Reduct. *H. Pauly, J. Rossbach* **2** 2007.

Nitroso-8-menthon, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, G. Röder* **3** 3365.

Oxaminocarvon. — Oxim, Darst., Eig., Anal., Salze, Derivate, Oxydat., Reduct. *C. Harries, F. Mayrhofer* **1** 1345.

$C_{10}H_{17}O_2Cl$ *cis*-Pinolglykol-1-chlorhydrin, Bild. aus gewöhnl. Pinol, Eig., Oxydat., Constitut. *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2073.

cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin, Bild. aus Pinen, Eig., Anal., Mol.-Gew., Ueberf. in *cis*-Pinolglykol u. *act.* Pinol, Constitut., Verh. gg. $KMnO_4$, Wasser u. Alkalien *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2065, 2070, 2073.

$C_{10}H_{17}O_2Br$ Brom-campholsäure, Bild. aus Campholid u. Rückverwandl. in letzt., Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* **3** 3631.

$C_{10}H_{17}O_3N$ Methylbetaïn d. Ecgonins, Bild., Eig., Anal., Einw. von HJ *R. Willstätter* **2** 1637.

Nitro-8-menthon, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, G. Röder* **3** 3365.

$C_{10}H_{17}O_4N$ Methylbetaïn d. Dihydroxy-anhydroecgonins, Bild., Eig., Anal., Einw. von HJ *R. Willstätter* **2** 1638.

$C_{10}H_{18}ON_2$ «-Tetramethylpyrrolin-*β*-carbonsäure-methylamid, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, J. Rossbach* **2** 2008.

$C_{10}H_{18}O_2N_2$ Oxaminocarvoxim, Darst., Eig., Anal., Salze, Dibenzoyl-, Diphenylcyanat- u. Phenylsenföl-Verb., Oxydat. zum Dioxim d. Methyl-1-propenyl-4-dihydroresorcins-2,6, Reduct. zum Dihydrocarvyldiamin *C. Harries, F. Mayrhofer* **1** 1345.

$C_{10}H_{18}O_2Cl_2$ Menthan-dichlor-1,8-diol-2,6, Bild., Eig., Ueberf. in Sobrerytrit, Constitut. *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2078.

Menthan-dichlor-2,8-diol-1,6, Bild., Eig., Ueberf. in *cis*-Pinolglykol-2-chlorhydrin, Constitut. *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2077.

Pinendichlorhydrin (*cis*-Menthan-dichlor-1,2-diol-6,8), Bild. aus Pinen, Eig., Anal., Mol.-Gew., Ueberf. in Pinoloxyd u. *inact.* Sobrerol, Constitut. *G. Wagner, K. Slawinski* **2** 2074, 2078.

$C_{10}H_{18}O_3N_2$ Nitroso-Imino-bisdimethylaceton, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* **1** 1205.

Nitroso-pulegonhydroxylamin, Bild., Eig. *C. Harries, G. Röder* **3** 3366.

$C_{10}H_{19}ON$ Amino-8-menthon, Bild., Eig., Oxalat, Verh. gg. Aldehyde *C. Harries, G. Röder* 3 3366.

N-*i*-Valeryl-piperidin, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. H_2O_2 *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2519.

$C_{10}H_{19}O_2N$ Methyl-1-*i*-propyl-5-Δ^2-*cyclo*-hexenon-hydroxylamin. — Oxim, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, I. Matfus* 1 1342.

N-Methyl-α-tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal., Salze *H. Pauly, J. Rossbach.* 2 2010.

Pulegonhydroxylamin (Hydroxylamino-8-menthon), Bild., Eig., Anal. d. Oxalats, Constitut., Oxydat. zu Nitroso- 8- u. Nitro-8-Menthon, Einw. von N_2O_3 u. HJ *C. Harries, G. Röder* 3 3364.

$C_{10}H_{19}O_4N$ Ecgonin-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Au-Salzes. — Jodid, Bild., Eig. Anal. — Aethylester-Chlormethylat, Bild., Eig., Anal. d. Au-Salzes. — Aethylester-Jodmethylat, Bild., Eig. Anal. *R. Willstätter* 2 1636.

$C_{10}H_{19}O_5N$ Dihydroxy-anhydroecgonin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. — Methylester-jodmethylat, Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter* 2 1637.

$C_{10}H_{20}O_2N_2$ Methyl-3-*i*-propyl-5-Δ^2-*cyclo*-hexenon-oxaminoxim, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, I. Matfus* 1 1342.

$C_{10}H_{20}O_2N_4$ Di-*i*-propyl-2,5-di-*i*-nitroso-3,6-piperazin, Bild., Eig. *M. Conrad, K. Hock* 1 1205.

$C_{10}H_{20}O_2S_2$ α-Aethyl-β-dithioäthylbuttersäure. — Aethylester (α-Aethyl-acetessigestermercaptol), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α-Aethyl-β-thioäthyl-*i*-crotonsäure *Th. Posner* 3 2808.

$C_{10}H_{21}ON$ N-*i*-Amylpiperidin-oxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Einw. von HCl, HJ, SO_2, Verh. beim Erhitzen *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2514.

N-Methyl-triacetonalkamin, Bild. aus Perbrom-*N*-methyl-triacetonalkamin-bromhydrat *A. Samtleben* 1 664.

Pentamethylen-α-methylpyrrolidiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 852.

$C_{10}H_{25}ON$ Methyl-äthyl-propyl-*i*-butyl-ammoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, opt. Verh., Spaltungsversuche *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 1 563; Spaltbark. d. Chlorids, Entgegn. an Le Bel *W. Marckwald* 3 3508.

10 IV

$C_{10}H_6ON_2Br_2$ N-Phenyl-1-dibrom-4,5-pyridazon-6, Bild., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, H. Simonis* 1 534.

$C_{10}H_6O_2NCl$ Amino-3-chlor-4-naphtochinon-1,2. — Acetylverb., Einw. von Na-Malonester *C. Liebermann* 1 265.

$C_{10}H_6O_8N_2S$ Dinitro-2,4-naphtol-1-sulfosäure-7 (Naphtolgelb S), Ueberf. in Diamino-2,4-naphtol-1-sulfosäure-7, Amino-2-naphtochinonimid-sulfosäure-7 u. Oxy-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7 *F. Gaess* 1 231.

$C_{10}H_7ON_6Cl_3$ Verb. $C_{10}H_7ON_6Cl_3$, Bild. aus Methyl-7-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-7-oxy-8-purin *E. Fischer* 1 272, 498.

$C_{10}H_7O_5NS$ Oxy-2-naphtochinonimid-1,4-sulfosäure-7 (Amino-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7 ?), Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *F. Gaess* 1 234.

$C_{10}H_8O_2N_2Br_2$ Mucobrom-phenylhydrazonsäure, Bild., Eig., Ueberf. in N-Phenyl-1-dibrom-4,5-pyridazon-6 *A. Bistrzycki, H. Simons* 1 534.

$C_{10}H_8O_4N_2S$ Amino-2-naphtochinonimid-1,4-sulfosäure-7, Bild., Eig., Anal., Salze, Verh. gg. Wasser u. NH_3, Ueberf. in Oxy-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. d. Ba- u. Na-Salzes, Ueberf. in Oxy-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7, Verb. gg. Anilin u. *o*-Phenylendiamin *F. Gaess* 1 233.

$C_{10}H_8N_2ClBr$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Perbromid *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2409.

$C_{10}H_8N_2ClBr_3$ Perbromid d. Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazols, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2409.

$C_{10}H_8N_2ClJ$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-jod-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. d. Jodmethylats *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2411.

$C_{10}H_9ON_2Br$ Phenyl-3-brom-pyridazinon, Bild., Eig., Ueberf. in Phenyl-3-pyridazon *S. Gabriel, J. Colman* 1 399.

$C_{10}H_9O_4NS$ Amino-7-naphtol-1-sulfosäure-3 (Aminonaphtolsulfosäure »G«), Azofarbstoffe aus — u. substituirt. Phenetolen *F. Reverdin, F. Düring* 1 167.

$C_{10}H_9O_8NS_2$ Amino-8-naphtalindisulfosäure-1,4, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes, Ueberf. in α-Naphtylamin, Naphtalin-sulfin-8-disulfosäure-1,4, Naphtalintrisulfosäure-1,4,8 u. Naphtsulton-1,8-sulfosäure-4 *L. Gattermann* 1 1156.

$C_{10}H_{10}O_2Br_3J$ Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenjodhydrin-1,2-äthyläther-1, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3030.

$C_{10}H_{10}O_4N_2S$ Diamino-2,4-naphtol-1-sulfosäure-7, Bild. aus Dinitro-2,4-naphtol-1-sulfosäure-7, Eig., Anal. von Salzen, Oxydat. zu Amino-2-naphtochinonimid-sulfosäure-7. — Triacetylverb., Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *F. Gaess* 1 232.

$C_{10}H_{11}O_2ClBr_2$ Methyl-4-chlormethyl-2-oxy-5-dibrom-3,6-benzylmethyläther (*m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-chlorhydrin-methyläther), Bild., Eig., Anal., Einw. von alkohol. NaOH, Ueberf. in d. Monomethyläther d. *p*-Oxydibrom-*ps*-cumylen-*o*-glykols, Reduct. *K. Auwers, A. Ebner* 3 3464; vgl. *K. Auwers* 3 3152.

$C_{10}H_{11}O_3N_2Br$ β-Brompropyl-o-nitrobenzamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Methyl-μ-o-nitrophenyl-oxazolin *A. Uedinck* **1** 977.

β-Brompropyl-p-nitrobenzamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Methyl-μ-p-nitrophenyl-oxazolin *A. Uedinck* **1** 978.

$C_{10}H_{11}O_4BrS_2$ Phenyl-2-brom-2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig. *W. Autenrieth, K. Wolff* **2** 1384.

$C_{10}H_{13}O_2NS$ p-Toluolsulfo-trimethylenimid, Verh. gg. Säuren, Ueberf. in Trimethylenimin *C. C. Howard, W. Marckwald* **2** 2031.

$C_{10}H_{13}O_3ClS$ Chlor-2-cymolsulfosäure, Schmp. d. —, ihres Chlorids, Amids u. Anilids *A. Klages, A. Kraith* **3** 2555.

$C_{10}H_{13}O_3BrS$ Brom-2-cymolsulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. Amids *A. Klages, A. Kraith* **3** 2557.

$C_{10}H_{14}ON_2S$ *symm.* Aethyl-benzyloxy-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald* **1** 1087.

$C_{10}H_{13}O_2NS$ p-Toluolsulfosäure-propylamid, Bild., Eig., Anal., *i*-Butylir. *W. Marckwald* **3** 3509.

$C_{10}H_{18}ON_2S$ Diaceton-allyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Anhydrisir. *W. Traube, H. Lorenz* **3** 3159.

$C_{10}H_{21}ONBr_2$ Perbrom-N-methyl-triacetonalkamin. — Bromhydrat, Verh. gg. Alkalien *A. Samtleben* **1** 663.

$C_{10}H_{21}O_3NS$ N-*i*-Amylpiperidin-N'-oxy-N'-sulfosäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Ueberf. in N-*i*-Amylpiperidinsulfat *M. Auerbach, R. Wolffenstein* **2** 2515.

$C_{10}H_{23}ONS_3$ α-Methoxyamino-α,β,β-trithioäthyl-propan, Bild., Eig., Oxydat. zum Trisulfon *Th. Posner* **1** 1241, 1247.

$C_{10}H_{23}O_7NS_3$ α-Methoxyamino-propan-α,β,β-triäthyltrisulfon, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* **1** 1241, 1247.

10 V

$C_{10}H_{10}ON_3BrS$ Aethyl-4-p-bromphenyl-1-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1084.

p-Bromphenyl-1-äthylamino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1084.

$C_{10}H_{10}O_3N_2ClP$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol-phosphinsäure-4, Bild, Eig., Anal., Ag-Salz, Spalt. *A. Michaelis, R. Pasternack* **2** 2411.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{11}$ Phenheptamethylen, Definit., Bild. von Derivaten *W. Dieckmann* **2** 2229.

$C_{11}H_{16}$ *m-tert.*-Butyl-toluol, Einw. von K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* **2** 2533.

p-tert.-Butyl-toluol, Acetylir. mittels Acetylchlorid in Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meissel* **2** 2422.

Diäthyl-3,5-toluol, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *symm.*

Methyl-diäthyl-benzoësäure, Trinitroprod. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1125.

11 II

$C_{11}H_7N_3$ ω-Tricyan-äthylbenzol (Benzyl-cyanoform), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Benzyl-malonitril *A. Hantzsch, O. Osswald* 1 647.

$C_{11}H_8O_2$ α-Naphtolaldehyd, Bild. aus α-Naphtol u. CHN, Aldimid, Phenylimid, Phenylhydrazon *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* 1 284.

β-Naphtol-1-aldehyd, Bild. aus β-Naphtol u. CHN, Eig., Anal., Aldimid, Azin, Phenylimin, Phenylhydrazon *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* 1 285.

$C_{11}H_8N_2$ α,β-Naphtimidazol, Darst., Anal. von Salzen, Tetrahydroprod., Oxydat. zur Benzimidazol-*o*-dicarbonsäure *O. Fischer* 1 1312.

$C_{11}H_{10}O_2$ Phen-diketo-1,5-heptamethylen, Bild., Eig., Anal., Dioxim, Diphenylhydrazon *W. Dieckmann* 2 2231.

$C_{11}H_{10}O_3$ Benzyliden-bis-acetessigsäure. — Diäthylester, Ueberf. in Bis-Methyl-1-phenyl-3-*cyclo*-hexenon-5 *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 425.

$C_{11}H_{10}O_4$ Methoxy-3-pheno-γ-pyronolmethyläther, Eig., Spalt. in Fisetoldimethyläther u. Ameisensäure *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 1025.

$C_{11}H_{10}N_2$ α-Anilino-pyridin, Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrosoverb., Jod- u. Chlor-Methylat, Salze ders. *O. Fischer* 1 1300, 1302.

γ-Anilino-pyridin, Bild. d. Chlormethylats aus γ-Chlorpyridin-chlormethylat, Eig., Anal. von Salzen dess. *O. Fischer, K. Demeler* 1 1309.

$C_{11}H_{11}N_3$ Methyl-4-anilino-6-pyrimidin, Bild. aus Methyl-4-chlor-6- u. Methyl-4-jod-6-Pyrimidin, Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 3 2932, 2934.

$C_{11}H_{12}O$ *p*-Tolyliden-aceton, Bild., Eig., Anal., Dibromid, Phenylhydrazon *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2282.

$C_{11}H_{12}O_4$ Phenylcarbinolacetessigsäure. — Aethylester, Erkenn. d. 3 isom. — (diese Ber. 31, 605) als Benzal-bis-acetessigester *R. Schiff* 1 333.

β-Phenylglutarsäure, Bild. aus Phenyl-hydroresorcin, Eig., Anal. *D. Vorländer, M. Kohlmann* 2 1879. — Diäthylester, Condensat.: mit Oxalester *W. Dieckmann* 2 1932; mit Phtalsäurediäthylester *ders.* 2 2232.

$C_{11}H_{12}N_2$ *i*-Propyl-2-chinoxazolin, Bild., Eig., Anal., Reduct. zur Tetrahydroverb. *M. Conrad, K. Hock* 1 1209.

Tetrahydro-α,β-naphtimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Fischer* 1 1313.

$C_{11}H_{12}N_4$ Methyl-4-amino-2-anilino-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Salze *S. Gabriel, J. Colman* 3 2926.

Methyl-4-amino-6-anilino-2-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 3 2929.

$C_{11}H_{14}O$ Aceto-mesitylen, Verh. gg. $AlCl_3$ u. Säurechloride *A. Klages, G. Lickroth* 2 1552.

p-Aethyl-propionyl-benzol, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Phosphorsäure. — Oxim, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1558.

m-*tert.*-Butyl-Benzaldehyd, Bild. bei d. Oxydat. von *m*-*tert.*-Butyltoluol mit K-Persulfat, Eig., Anal. d. Phenylhydrazons *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2533.

$C_{11}H_{14}O_2$ Diäthyl-2,6-oxy-4-benzaldehyd, Bild., Eig. *P. Jannasch, A. Rathjen* 2 2393.

symm. Dimethyl-äthyl-benzoësäure, Bild., Eig., Anal., Dinitroprod. — Amid, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1126.

Tetramethyl-2,3,4,5-benzoësäure (Prehnitol-carbonsäure), Verh. gg. HJ *A. Klages, G. Lickroth* 2 1556.

Tetramethyl-2,3,4,6-benzoësäure (*i*-Durolcarbonsäure), Darst. aus *i*-Durol u. Harnstoffchlorid, Eig., Anal., Constitut. — Amid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1118.

Tetramethyl-2,3,5,6-benzoësäure (Durolcarbonsäure), Darst. aus Durol u. Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1119; Verh. gg. HJ *A. Klages, G. Lickroth* 2 1556.

$C_{11}H_{14}O_3$ γ-*p*-Kresoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal. *J. Schlinck* 1 950.

$C_{11}H_{14}O_4$ Trimethoxy-2,4,6-acetophenon (Phloracetophenontrimethyläther), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Dimethyläther *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2261; Condensat. mit Benzoësäureäthylester *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2448.

$C_{11}H_{14}N_2$ Dihydro-3,4-methyl-3-äthyl-1-phtalazin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *V. Paul* 2 2019.

$C_{11}H_{14}S_2$ Methyl-2-phenyl-2-tetramethylen-1,3-disulfid, Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1386.

$C_{11}H_{15}N$ N-Aethyl-tetrahydrochinolin, Bild. aus Acetyl-tetrahydrochinolin, Eig., Anal. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 73.

N-Benzyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Jodmethylat *J. Schlinck* 1 952.

α-Methyl-N-phenyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal., Salze *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 850.

$C_{11}H_{16}O$ *p*-*i*-Amyl-phenol, Bild. aus Phenol u. Chlorkohlensäure-*i*-amylester in Ggw. von $FeCl_3$, Eig., Anal. *N. Meissel* 2 2423.

p-*tert.*-Amyl-phenol, Bild. aus Phenol u. *tert.* Amylchlorid in Ggw. von $FeCl_3$ *A. Gurewitsch* 2 2428.

Jasmon, Isolir. aus äther. Jasminblüthenöl, Eig., Anal., Oxim, Semicarbazon *A. Hesse* 3 2617.

Methyl-2-*i*-propyl-5-anisol (Carvacrolmethyläther), Einw. von Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1120.

$C_{11}H_{16}O_3$ Camphocarbonsäure, Einw. von Benzoldiazoniumchlorid *M. Betti* **2** 1995. — Aethylester, Einw. von Phenylhydrazin *H. Wahl* **2** 1989.

$C_{11}H_{16}N_2$ *i*-Propyl-2-tetrahydrochinoxalin, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* **1** 1209.

$C_{11}H_{17}N$ *i*-Butyl-benzyl-amin, Addit. von Chloressigester *E. Wedekind* **1** 528.

$C_{11}H_{18}O$ Verb. $C_{11}H_{18}O$ (aus Dipenten u. Paraformaldehyd), Bild., Eig. Anal., Acetylverb. *O. Kriewitz* **1** 59.

Verb. $C_{11}H_{18}O$ (aus *d*-Limonen u. Paraformaldehyd), Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *O. Kriewitz* **1** 60.

Verb. $C_{11}H_{18}O$ (aus Pinen u. Paraformaldehyd), Bild., Eig., Anal., Addit. von HCl u. HBr, Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *O. Kriewitz* **1** 57.

$C_{11}H_{22}N_2$ Cyan-diamylamin, Bild., Eig., Ueberf. in *asymm.* Diamylthioharnstoff *O. Wallach* **2** 1873.

$C_{11}H_{22}N_6$ Dimethyl-6,6-guanidylisobutyl-4-amino-2-dihydropyrimidin (Anhydrotriacetondiguanidin), Bild., Eig., Anal. von Salzen *W. Traube, R. Schwarz* **3** 3165, 3171.

$C_{11}H_{23}N$ *d*-N-*i*-Amyl-*α*-pipecolin, Bild., opt. Verh., Eig. von Salzen *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* **2** 2524.

l-N-*i*-Amyl-*α*-pipecolin, Bild., opt. Verh., Eig. von Salzen *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* **2** 2524.

racem. N-*i*-Amyl-*α*-pipecolin, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. *d*-Weinsäure *W. Hohenemser, R. Wolffenstein* **2** 2523.

11 III

$C_{11}H_7NS$ *α*-Naphtylsenföl, Einw. auf Hydrazine *W. Marckwald* **1** 1085.

β-Naphtylsenföl, Einw. auf Hydrazine *W. Marckwald* **1** 1085.

$C_{11}H_8O_2N_2$ Diketo-1,4-naphto-2,3-dihydropyrazol, Bild., Eig., Anal., Benzoylverb., Monophenylhydrazon, Monooxim *H. v. Pechmann, E. Seel* **2** 2297.

$C_{11}H_8O_2N_4$ Tolualloxazin, Reduct. *O. Kühling* **2** 1650.

$C_{11}H_8O_4N_2$ Dioxy-5,6-diketo-1,4-naphto-dihydropyrazol, Bild., Eig., Anal. d. Diacetylverb., Triacetylderivat u. Oxydat. dess. zu Pyrazoldicarbonsäure-4,5 *H. v. Pechmann, E. Seel* **2** 2298.

$C_{11}H_9ON$ *α*-Naphtol-aldimid, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Ueberf. in *α*-Naphtolaldehyd *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* **1** 284.

β-Naphtol-1-aldimid, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Ueberf. in *β*-Naphtol-1-aldehyd *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* **1** 285.

$C_{11}H_9ON_3$ Nitroso-*α*-anilinopyridin, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* **1** 1302.

$C_{11}H_9O_3N$ Acetonyl-phtalimid, Ueberf. in Phtaliminoaceton-äthyl-

	mercaptol *Th. Posner* 1 1243; Einw. von Amyl-, Benzyl- und Phenyl-Mercaptan *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2756.
$C_{11}H_9O_5N_3$	Dinitro-2,4-phenyl-pyridiniumhydroxyd, Auffass. d. Anhydrids von Vongerichten als —, Eig., Anal., Constitut. *L. Spiegel* 3 2835. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in d. Anhydrid *E. Vongerichten* 3 2571; Bild., Eig., Anal. d. Au-Salzes, Constitut., Oxydat., Einw. von Anilin *L. Spiegel* 3 2835.
$C_{11}H_{10}ON_2$	Phenyl-3-methoxy-6-pyridazin, Bild., Eig. *S. Gabriel, J. Colman* 1 400.
$C_{11}H_{10}O_2N_2$	Methyl-4-*p*-oxyphenyl-2-pyrimidon, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 2 1528.
$C_{11}H_{10}O_2N_4$	Dihydro-tolualloxazin, Bild., Eig., Anal., Constitut. *O. Kühling* 2 1652.
$C_{11}H_{10}O_2S_3$	Phtalsäuredithiotrimethylenester, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1871.
$C_{11}H_{10}O_3N_2$	*p*-Nitrosomethylamino-β-methylcumarin, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3697.
$C_{11}H_{10}N_4S$	Di-α-pyridyl-sulfoharnstoff, Bild., Eig. *O. Fischer* 1 1301.
$C_{11}H_{11}ON$	α-Chinolyl-äthanol (Chinaldinalkin), Darst., Eig., Anal., Salze *W. Königs* 1 224.
	γ-Chinolyl-äthanol (Lepidinalkin), Ueberf. in γ-Chinolylpropandiol *W. Königs* 1 224.
$C_{11}H_{11}O_2N$	*p*-Methylamino-β-methylcumarin, Bild., Eig., Anal., Nitrosoverb. *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3697; vergl. *H. v. Pechmann* 3 3685.
$C_{11}H_{11}O_3N$	*m*-Nitro-*p*-toluyliden-aceton, Bild., Eig., Anal., Dibromid, Phenylhydrazon *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2284.
$C_{11}H_{11}NS$	α-Methylthio-*p*-toluchinolin, Bild., Eig. *O. Fischer* 1 1306.
$C_{11}H_{11}N_3S_2$	Phenyl-Methyl-imino-thiazolin-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Constitut., Chlorhydrat, Benzyläther *E. Fromm, E. Philippe* 1 840.
$C_{11}H_{12}ON_2$	Dimethyl-2,3-phenyl-1-pyrazolon-5 (Antipyrin), Einw. von $POCl_3$, Bild. aus Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol-chlormethylat-2, Constitut. (Betaïnformel), Auffass. d. salzs. — als Methyl-3-phenyl-1-oxy-5-pyrazol-chlormethylat-2 *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2398.
	Methyl-3-äthyl-1-phtalazon, Bild., Eig., Anal. *V. Paul* 2 2019.
$C_{11}H_{12}OBr_2$	*p*-Toluylidenaceton-dibromid, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2283.
$C_{11}H_{12}O_2N_4$	Tetrahydro-tolualloxazin, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. *O. Kühling* 2 1651.
$C_{11}H_{12}O_3N_2$	N-Methyl-N'-äthyl-benzimidazolon-*m*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, C. Sämann* 2 2188.

$C_{11}H_{12}O_4N_4$ *p*-Nitrobenzol-azo-acetessigsäuremethylamid, Bild. aus Benzolazoacetessigsäuremethylamid *C. Bülow* **1** 207.

$C_{11}H_{12}O_6N_2$ Dimethyl-1,3-äthyl-5-dinitro-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* **1** 1127.

$C_{11}H_{13}ON$ *p*-Dimethylamino-β-methyl-cumaron, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, M. Schaal* **3** 3695.

γ-*p*-Kresoxy-butyronitril, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in γ-*p*-Kresoxy-buttersäure u. δ-*p*-Kresoxy-butylamin *J. Schlinck* **1** 949.

p-Toluchinolin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Ueberf. in *p*-Toluchinolon *O. Fischer* **1** 1304.

$C_{11}H_{13}O_2N_3$ Benzol-azo-acetessigsäuremethylamid, Bild., Eig., Anal., Nitrir. *C. Bülow* **1** 206.

$C_{11}H_{13}O_3Br_3$ Methoxy-4-tribrom-2,5,6-xylylenglykoldimethyläther-1,3 (*p*-Methoxy-tribrom-*m*-xylylenglykoldimethyläther), Bild., Eig., Anal., Einw. von HBr *K. Auwers, W. Hampe* **3** 3011; vgl. *K. Auwers* **3** 2990.

$C_{11}H_{13}O_6N_3$ Methyl-1-diäthyl-3,5-trinitro-2,4,6-benzol, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* **1** 1126.

$C_{11}H_{14}ON_2$ Aethyl-1-phtalazin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Einw. von KOH. — Pikrat, Bild., Eig., Anal. *V. Paul* **2** 2019.

N,μ-Dimethyl-*m*-äthoxy-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze *G. Cohn* **2** 2242.

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ α-Methyl-N-*m*-nitrophenyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz, P. Friemehlt* **1** 852.

Methyl-3-phenyl-1-oxy-5-pyrazol-methylhydroxyd-2. — Chlorid, Auffass. d. salzs. Antipyrins als — *A. Michaelis, R. Pasternack* **2** 2400.

N-*o*-Nitrobenzyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *J. Schlinck* **1** 955.

N-*p*-Nitrobenzyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *J. Schlinck* **1** 954.

o-Propyl-benzureïd, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* **1** 962.

$C_{11}H_{14}O_2Br_2$ Dimethyl-2,4-oxy-5-dibrom-3,6-benzyläthyläther (*m*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylalkohol-äthyläther), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, Th. Maas* **3** 3471.

$C_{11}H_{14}O_3Br_2$ Methyl-4-oxy-5-dibrom-3,6-xylylenglykol-1,2-äthyläther-1 (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-glykol-monoäthyläther), Bild., Eig., Anal., Diacetat *K. Auwers, A. Ebner* **3** 3460; vgl. *K. Auwers* **3** 3450.

Methyl-4-oxy-5-dibrom-3,6-xylylenglykoldimethyläther-1,2 (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-glykol-dimethyläther), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, A. Ebner* **3** 3463; vgl. *K. Auwers* **3** 3451.

$C_{11}H_{14}O_4S_2$ Methyl-2-phenyl-2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* **2** 1386.

$C_{11}H_{14}N_2S$ Propylen-*v*-benzyl-*v*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal.

von Salzen, Oxydat. zu einer Verb. $C_{11}H_{13}O_3N_3ClS$ *A. Uedinck* **1** 973.

Pyrrolidin-Phenyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *J. Schlinck* **1** 955.

$C_{11}H_{16}ON_2$ N,*p*,*m*-Trimethylbenzimidazol-N'-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *J. Pinnow, C. Sämann* **2** 2182.

$C_{11}H_{16}O_4N_2$ *d*-Arabonsäure-phenylhydrazid, Bild., Eig. *O. Ruff* **1** 557.

$C_{11}H_{17}ON$ N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd. — Jodid (Kairolin-Jodmethylat), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. sd. NaOH *L. Knorr* **1** 734.

δ-*p*-Kresoxy-butylamin, Bild., Eig., Anal., Salze, Phenylthioharnstoff, Ueberf. in *δ*-Chlor-butylamin *J. Schlinck* **1** 950.

$C_{11}H_{17}O_2N$ Trimethyl-*o*-Vinyloxyphenyl-Ammoniumhydroxyd. — Jodid (Jodmethylat d. *o*-Dimethylamino-phenolvinyläthers), Bild., Eig., Anal. *L. Knorr* **1** 736.

$C_{11}H_{17}O_5N$ *β*-Methylaminocrotonsäure-äthylidenacetessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von conc. KOH *E. Knoevenagel, E. Reinecke* **1** 420.

$C_{11}H_{18}O_2N_2$ N-Nitroso-methylamino-campher, Bild., Eig., Anal. *P. Duden, W. Pritzkow* **2** 1541.

$C_{11}H_{18}N_2S$ Trimethyl-4,6,6-allyl-3-dihydropyrimidyl-2-methylsulfid, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *W. Traube, H. Lorenz* **3** 3160.

$C_{11}H_{19}ON$ Methylamino-campher, Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrosoverb., Acetylprod., Harnstoff, Ueberf. in Methylaminoborneol *P. Duden, W. Pritzkow* **2** 1541.

$C_{11}H_{19}O_2N$ *α*-Dimethyl-*γ*-piperidyl-acetessigsäure. — Methylester, Bild., Eig., Anal. d. Jodmethylats *M. Conrad, R. Gast* **1** 139.

$C_{11}H_{20}OCl_2$ Verb. $C_{11}H_{20}OCl_2$ [Dihydrochlorid d. Verb. $C_{11}H_{18}O$ (aus Pinen + Paraformaldehyd)], Bild., Eig., Anal. *O. Kriewitz* **1** 58.

$C_{11}H_{20}OBr_2$ Verb. $C_{11}H_{20}OBr_2$ [Dihydrobromid d. Verb. $C_{11}H_{18}O$ (aus Pinen + Paraformaldehyd)], Bild., Eig., Anal. *O. Kriewitz* **1** 58.

$C_{11}H_{20}OS_2$ Menthylxanthogensäure, Bild. d. Na-Salzes u. d. Methylesters, Eig. u. Ueberf. d. letzt. in Menthen *L. Tschugaeff* **3** 3333.

$C_{11}H_{21}ON$ Methylamino-borneol, Bild., Eig., Anal. *P. Duden, W. Pritzkow* **2** 1542.

$C_{11}H_{24}N_2S$ *asymm.* Diamyl-thioharnstoff, Bild., Eig. *O. Wallach* **2** 1874.

11 IV

$C_{11}H_9ONCl$ Chlor-1-formnaphtalid-2, Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. Orton, W. Hurtley* **3** 3638.

$C_{11}H_{11}O_3NBr_2$ *m*-Nitro-*p*-toluylidenaceton-dibromid, B., Eig., Anal. *V. Hanslik, A. Bianchi* 2 2284.

$C_{11}H_{11}O_3NBr_4$ *p*-Oxy-tribrom-*o*-xylylenbromhydrin-phenylurethan. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3024.

$C_{11}H_{12}N_2ClBr_3$ Perbromid d. Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol-brommethylats-2, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2407.

$C_{11}H_{12}N_2ClJ_5$ Perjodid d. Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol-jodmethylats-2, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2408.

$C_{11}H_{13}ON_2Cl$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol-methylhydroxyd-2. — Chlorid, Bild. aus Antipyrin u. aus Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol, Eig., Anal., Salze, Umwandl. in Antipyrin. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Perbromid. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Perjodid *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2404.

$C_{11}H_{25}ONS_3$ *α*-Aethyloxyamino-*α*,*β*,*β*-trithioäthylpropan, Bild., Eig., Oxydat. zum Trisulfon *Th. Posner* 1 1248.

$C_{11}H_{25}O_7NS_3$ *α*-Aethyloxyaminopropan-*α*, *β*, *β*-triäthyltrisulfon, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 1 1249.

11 V

$C_{11}H_{13}ON_2ClJ$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-jod-4-pyrazol-methylhydroxyd-2. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2411.

$C_{11}H_{13}O_2N_2ClS$ Verb. $C_{11}H_{13}O_2N_2ClS$, Bild. aus Propylen-*ν*-benzyl-*ψ*-thioharnstoff, Eig., Anal., Spalt., Constitut. *A. Uedinck* 1 974.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}$ Diphenyl, Einw. von Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1120.

$C_{12}H_{12}$ Dimethyl-2,6-naphtalin, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Einw. von Salpetersäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2443.

$C_{12}H_{18}$ Triäthyl-1,3,5-benzol, Darst., Ueberf. in *symm.* Triäthylbenzoësäure u. Rückbild. aus letzt., Tribrom-, Trinitro- u. Diaceto-Derivat *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1122; Ueberf. in Diaceto-2,4-triäthyl-1,3,5-benzol u. Triäthyl-2,4,6-benzophenon, Rückbild. aus dens., Eig. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1564.

12 II

$C_{12}H_6O_3$ Naphtalsäureanhydrid, Darst. von Nitro-, Amino-, Sulfosäure- u. Oxy-Derivaten d. — *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3284.

$C_{12}H_6O_4$ Oxy-4(?)-naphtalsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkalien, Acetylverb., Ueberf. in Oxy-4(?)-Naphtalimid, -Naphtalanilid, -Naphtaloxim u. -Naphtalphenylhydrazon, Methyläther, Sulfurir. u. Rückbild. aus d. Sulfosäure *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3288.

$C_{12}H_8O_2$ Phenyl-2-benzochinon-1,4 (Diphenylchinon-1,4), Bild., Eig., Anal., Reduct. *W. Borsche* 3 2937.

$C_{12}H_8O_4$ Naphtalindicarbonsäure-1,8 (Naphtalsäure), Derivate d. — (Monosulfosäure, Nitro-, Dinitro-, Amino-, Diamino-, Nitrosulfo-, Aminosulfo-, Oxysulfo- —, Anhydrid) *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3283.

$C_{12}H_8O_5$ Oxy-4 (?)-naphtalindicarbonsäure-1,8 (Oxy-naphtalsäure), Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3289.

$C_{12}H_9N$ Carbazol, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_{12}H_9N_3$ N-Phenyl-aziminobenzol, Bild. aus *o*-Nitroazoxybenzol, bezw. N-Phenyl-aznitrosobenzol *A. Werner, E. Stiasny* 3 3263, 3271.

$C_{12}H_{10}O_2$ Aceto-2-naphtol-1, Condensat.: mit Anisaldehyd *E. Keller, St. v. Kostanecki* 1 1035; mit Aethylsalicylaldehyd u. Furfurol *D. Alperin, St. v. Kostanecki* 1 1037.

Dimethyl-2,6-naphtochinon-1,4, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Trimellithsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2444.

Phenyl-2-hydrochinon-1,4, Bild., Eig. *W. Borsche* 3 2937.

$C_{12}H_{10}N_2$ Azobenzol, Nitroderivate d. —, Azoxy- u. Hydrazo-Benzols, Nitrir. d. — unt. versch. Bedingg. *A. Werner, E. Stiasny* 3 3256.

$C_{12}H_{11}N$ Diphenylamin, Bild. aus d. *o*-Carbonsäure, Eig. *A. König, A. Reissert* 1 790; Einw. d. K-Salzes auf *p*- u. *o*-Dichlorbenzol *C. Häussermann, E. Bauer* 2 1912; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864; Bild. aus *p*-Bromphenylazodiphenylamidoxyd *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3560.

$C_{12}H_{12}O_2$ Phenyl-hydroresorcin, Ueberf. in β-Phenylglutarsäure *D. Vorländer, M. Kohlmann* 2 1879.

$C_{12}H_{12}O_7$ Methyl-2-äthoxy-4-benzoltricarbonsäure-1,3,5 (Methyl-äthoxy-trimesinsäure), Bild., Eig., Anal. d. — u. ihres Triäthyl- u. Monoäthyl-Esters *G. Errera* 3 2788, 2790.

$C_{12}H_{12}N_2$ Benzidin, Methylir. *J. Pinnow* 2 1403, 1406; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

α-Diphenylhydrazin, Condensat. mit *m*-, *o*-, *p*-Nitrobenzaldehyd u. Salicylaldehyd *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3062; Einw.: von Chinon *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3095; von Nitrosobenzol u. *p*-Nitrosobrombenzol *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3559.

Hydrazobenzol, Nitroderivate d. Azo-, Azoxy- u. Hydrazo-Benzols *A. Werner, E. Stiasny* 3 3256.

Phenyl-*o*-phenylendiamin (*o*-Amino-diphenylamin), Condensat.: mit Oxy-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7 *F. Gaess* 1 240; mit Acetamino-6-naphtochinon-1,2 *F. Kehrmann, M. Ravinson* 1 927; Constitut. d. Azoniumbase aus Benzil u. —, Condensationsprod. mit Benzoin *F. Kehrmann, M. Woulfson* 1 1042; vgl. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3

3128; Condensat.: mit Nitro-2- u. Dinitro-2,7-Phenanthrenchinon *F. Kehrmann, Z. Kikine* 3 2634; mit N-Methylphenoxazin-*o*-chinon *E. Diepolder* 3 3526.

$C_{12}H_{12}N_4$ Diamino-2,4-azobenzol. — Chlorhydrat (Chrysoïdin), Bild., Eig. d. Tannats u. Antimontannats *F. Krafft* 2 1617.

$C_{12}H_{13}N$ Dimethyl-α-naphtylamin, Darst., Eig. *J. Pinnow* 2 1406.
Dimethyl-β-naphtylamin, Darst., Eig. *J. Pinnow* 2 1405.
α-*i*-Propyl-chinolin, Bild. aus α-Chinolyl-Propandiol u. -Butantriol, Eig., Anal. von Salzen *W. Königs* 1 226, 229.

$C_{12}H_{14}O_2$ Diaceto-2,4-xylol-1,3, Bild., Eig. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1562.

$C_{12}H_{14}O_4$ β-*p*-Aethoxybenzoyl-propionsäure, Darst., Eig., Anal., Einw. von Hydrazin *S. Gabriel, J. Colman* 1 404.

$C_{12}H_{14}N_4$ *p*-Dihydrazinodiphenyl, Bild., Verwend. z. Abscheid. von Formaldehyd *C. Neuberg* 2 1961.

$C_{12}H_{15}N$ N-Allyl-tetrahydrochinolin, Addit. von CH_3J *E. Wedekind* 1 528.

$C_{12}H_{15}Br_3$ Triäthyl-1,3,5-tribrom-2,4,6-benzol, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1124.

$C_{12}H_{16}O$ Methyl-2-*i*-propyl-5-acetophenon (Aceto-*p*-cymol, Cymolacetophenon), Bild., Eig., Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1563; Darst. mittels $FeCl_3$, Eig., Anal. *N. Meissel* 2 2421.
Trimethyl-2,3,5-propionyl-1-benzol (Propionyl-1-*ps*-cumol), Bild., Eig., Anal. — Verb. mit Phosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, G. Lickroth* 2 1563.

$C_{12}H_{16}O_2$ *symm.* Methyl-diäthyl-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. — Amid, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1125.

$C_{12}H_{16}O_3$ Allyl-1-trimethoxy-2,4,5-benzol (Asaron), Bild. aus Asarylaldehyd, Eig., Anal., Constitut. *L. Gattermann, F. Eggers* 1 290; Reduct. zu Trimethoxy-2,4,5-propylbenzol *A. Klages* 2 1440.
Diäthoxy-2,5-acetophenon (Chinacetophenon-diäthyläther), Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (A. Fock), Condensat.: mit Benzaldehyd *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 328; mit Anisaldehyd *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1927 Anm.
Methyl-3-*i*-propyl-6-methoxy-4-benzoësäure, Bild., Eig., Anal., Constitut. — Amid, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1120.

$C_{12}H_{16}O_4$ Dimethoxy-4-ω-äthoxy-2-acetophenon (Fisetol-dimethyl-äthyläther), Bild., Eig., Anal. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 1026.
Oxy-2-diäthoxy-4,6-acetophenon (Phloracetophenon-diäthyläther), Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Benzaldehyd *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2263.

$C_{12}H_{17}N$ N-Benzyl-piperidin, Bild. aus Benzoyl-piperidin, Eig., Anal. *T. B. Baillie, J. Tafel* 1 74; Verb. gg. Halogenessigester u. Brommalonester *E. Wedekind* 1 515, 526; Darst., Eig., Einw. von H_2O_2, Bild. aus d. N-Oxyd, Bild. d. Sulfats aus d. N-Oxy-N-sulfosäureanhydrid *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2516.

α-Methyl-N-*p*-tolyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal., Pikrat *M. Scholtz, P. Friemehlt* 1 851.

$C_{12}H_{18}O$ Methyl-2-*i*-propyl-5-phenetol (Carvacroläthyläther), Einw. von Harnstoffchlorid *L. Gattermann* 1 1120.

$C_{12}H_{18}O_3$ Trimethoxy-2,4,5-propylbenzol, Bild., Eig., Anal. *A. Klages* 2 1440.

$C_{12}H_{19}N$ Di-*i*-propyl-anilin, Verh. gg. CH_3J *E. Wedekind* 1 512.

$C_{12}H_{20}O_2$ Linalylacetat, Vork. von Linalool u. — im äther. Jasminblüthenöl *A. Hesse, F. Müller* 1 570, 768; Verh. gg. $KMnO_4$, quantitat. Bestimm. in Gemengen von Linalool, —, Benzylalkohol u. Benzylacetat, sowie in äther. Jasminblüthenöl *dies.* 1 773.

$C_{12}H_{20}O_{11}$ Oxycellulose $C_{12}H_{20}O_{11}$, Darst. aus Baumwolle, Eig., Anal., Constitut. *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2591.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ Maltose, *p,p'*-Dinitrosazon *E. Hyde* 2 1816; opt. Verh. d. Phenylosazons *C. Neuberg* 3 3386.

Milchzucker (Lactobiose, Lactose), *p,p'*-Dinitrosazon *E. Hyde* 2 1816; Darst. von Galactonsäure aus — *O. Ruff* 2 2274; opt. Verh. d. Phenylosazons *C. Neuberg* 3 3386.

Rohrzucker, Einfluss d. —-Concentrat. bei d. zellenfreien Gähr., — als Schutz gg. Arsenitwirk. *E. Buchner, R. Rapp* 2 2088, 2094; Einw. von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure *Zd. H. Skraup* 2 2413.

$C_{12}H_{24}O_2$ Laurinsäure, Mol.-Gew. d. Na-Salzes in sd. Alkohol *F. Krafft* 2 1595; Schmp. d. — u. d. Na-Salzes *ders.* 2 1598; Bild., Eig. d. Rosanilinsalzes *ders.* 2 1617; Sdp. im Vacuum d. Kathodenlichts *ders.* 2 1628.

$C_{12}H_{24}N_2$ N,N-Aethylendipiperidid, Anlager. von Aethylenjodid, Propylenbromid u. Jodmethyl *O. Aschan* 1 991.

12 III

$C_{12}H_4O_7N$ Dinitro-naphtalsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3285.

$C_{12}H_6O_5N$ Nitro-4(?)-naphtalsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3284.

$C_{12}H_6O_7S$ Oxy-4(?)-naphtalsäureanhydrid-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes, Ueberf. in Oxy-4(?)-naphtalsäureanhydrid *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3295.

$C_{12}H_6O_8N_6$ Tetranitro-2,4,2',4'-azobenzol, Bild. aus Trinitro-2,4,2'-azobenzol, Eig. *A. Werner, E. Stiasny* 3 3282.

$C_{12}H_7O_3N$ Amino-4(?)-naphtalsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3286.

Oxy-4(?)-naphtalsäureimid, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Methylir. *F. Anselm, F. Zuckmayer* **3** 3290.

$C_{12}H_7O_4N$ Oxy-4(?)-naphtalsäureanhydrid-oxim, Bild., Eig., Anal., K-Salz, Diacetylverb., Dimethyläther *F. Anselm. F. Zuckmayer* **3** 3292.

$C_{12}H_7O_6N_3$ Dinitro-6,8-phenoxazin, Bild., Reduct. *F. Kehrmann* **3** 2603.

$C_{12}H_7O_5Cl$ Chlorindon-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* **1** 262.

$C_{12}H_7O_6N_5$ Trinitroazobenzol, Chem. Natur d. — von Janovsky *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3259.

Trinitro-2,4,2'-azobenzol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Tetranitro-2,4,2',4'-azobenzol *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3281.

Trinitro-2,4,2'-azobenzol (von Klinger u. Zuurdeeg), Erkenn. als Trinitro-2,4,2'-hydrazobenzol *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3281.

Trinitro-2,4,3'-azobenzol, Bild. aus Trinitro-2,4,3'-hydrazobenzol, Eig., Oxydat. *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3280.

Trinitro-2,4,4'-azobenzol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3278.

$C_{12}H_7O_7N_3$ Nitro-2-*m*-Nitro-*p*-oxy-anilino-3(od.-6)-Benzochinon-1,4, Bild. bei d. Oxydat. von Amino-4-nitro-2-phenol, Ident. mit Friedländer's »Nitrochinon«, Eig., Anal., Verh. gg. Anilin u. Salzsäure *F. Kehrmann, M. Idzkowska* **1** 1066.

$C_{12}H_7O_7N_5$ Trinitro-2,4,3'-azoxybenzol, Bild., Eig. *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3280.

Trinitro-2,4,4'-azoxybenzol, Bildd., Eig., Reduct. *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3278.

$C_{12}H_8O_3N_2$ Diamino-naphtalsäureanhydrid, Bild., Eig. d. Sn-Doppelsalzes *F. Anselm, F. Zuckmayer* **3** 3287.

$C_{12}H_8O_3N_4$ N-Phenyl-nitro-aznitrosobenzol, Bild., Eig. *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3275.

$C_{12}H_8O_4N_4$ *m*-Dinitroazobenzol (von Janovsky), Chem. Natur d. — *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3258.

m,m'-Dinitroazobenzol, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3258, 3274.

m,p-Dinitroazobenzol (von Janovsky), Chem. Natur d. — *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3258.

o,p-Dinitroazobenzol, Bild., Eig., Verh. gg. Alkali, Ueberf. in Trinitro-2,4,4'-azoxybenzol *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3275.

o,p-Dinitroazobenzol (von Janovsky), Chem. Natur d. — *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3258.

p,p'-Dinitroazobenzol, Bildd., Eig., Ueberf. in *p,p'*-Dinitroazoxybenzol u. Rückbild. aus letzt., Reduct. zu *p,p'*-Dinitrohydrazobenzol *A. Werner, E. Stiasny* **3** 3258, 3272.

$C_{12}H_8O_5N_2$ Dinitro-*o*-oxy-diphenyl, Bild., Eig., Anal. *W. Borsche* **3** 2937.

$C_{12}H_8O_5N_4$ *p,p'*-Dinitro-azoxybenzol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p,p'*-Dinitroazobenzol u. *p,p'*-Dinitrohydrazobenzol *A. Werner, E. Stiasny* 3 3263, 3272.

$C_{12}H_8O_7N_4$ Pikryl-*o*-aminophenol, Ueberf. in Dinitro-6,8-phenoxazin *F. Kehrmann* 3 2603.

$C_{12}H_8O_7S$ Naphtalmonosulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrir. *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3283.

$C_{12}H_8N_2Br_2$ *p,p'*-Dibrom-azobenzol, Bild. aus *p*-Bromphenyl-Azomethylanilidoxyd u. -Azodiphenylamidoxyd *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3560.

$C_{12}H_9ON_3$ N-Phenyl-aznitrosobenzol, Bild. aus *o*-Nitroazoxybenzol, Eig., Reduct. zu Phenylazimidobenzol *A. Werner, E. Stiasny* 3 3262, 3271.

$C_{12}H_9O_2N$ Indophenol, Bild. aus *p*-Dioxy-diphenylamin *F. Schneider* 1 690.

Phenyl-2-nitroso-4-phenol-1 (Nitroso-4-oxy-1-diphenyl), Bild., Eig., Anal., Benzoylverb., Reduct., Oxydat., Einw. von Diazobenzolchlorid *W. Borsche* 3 2936.

$C_{12}H_9O_2N_3$ *o*-Nitroazobenzol, Chem. Natur d. — von Janovsky *A. Werner, E. Stiasny* 3 3257, 3269.

p-Nitroazobenzol, Chem. Natur d. sog. — *A. Werner, E. Stiasny* 3 3257, 3268.

p-Nitrobenzyliden-*α*-aminopyridin, Bild., Eig. *O. Fischer* 1 1301.

$C_{12}H_9O_3N_3$ *o*-Nitro-azoxybenzol, Reduct. zu Phenylazinitrosobenzol u. Phenylazimidobenzol *A. Werner, E. Stiasny* 3 3262, 3271.

p-Nitro-azoxybenzol, Bild. aus Azobenzol, Eig., Anal., *A. Werner, E. Stiasny* 3 3257, 3269.

$C_{12}H_9O_3Br$ Aethoxy-2-brom-3-naphtochinon-1,4, Bildd., Eig., Anal., Einw. von Malonester *C. Liebermann* 1 263.

$C_{12}H_9O_5Br_5$ Diacetoxymethyl-4-dibrommethyl-3-tribrom-2,5,6-phenol (Pentabrom-1',1',3,4,6-*p*-oxy-xylylidendiacetat), Bild., Eig., Anal., Verseif., Acetylverb. *K. Auwers, H. Burrows* 3 3036; vgl. *K. Auwers* 3 3003.

$C_{12}H_9O_6N_5$ Trinitro-2,4,2'-hydrazobenzol, Bild., Eig., Anal., Ident. d. Trinitro-2,4,2'-azobenzols von Klinger u. Zuurdeeg mit — *A. Werner, E. Stiasny* 3 3281.

Trinitro-2,4,3'-hydrazobenzol, Bild., Eig., Oxydat. *A. Werner, E. Stiasny* 3 3280.

Trinitro-2,4,4'-hydrazobenzol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *A. Werner, E. Stiasny* 3 3277.

$C_{12}H_{10}ON_2$ Azoxybenzol, Bild. aus Diazophenylhydroxylamin, Eig., Anal. *O. Fischer* 1 249; Bild. bei d. Oxydat. von Anilin in Ggw. von Formaldehyd *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 342; Nitroderivate d. Azo-, — u. Hydrazo-Benzols *A. Werner, E. Stiasny* 3 3256.

p-Oxy-azobenzol (Benzol-azo-phenol), Auffass. als

Chinon-phenylhydrazon *A. Hantzsch* 1 590; Bestimm. d. elektr. Leitfähigk., Verh. gg. NH_3, PCl_5, Essigsäureanhydrid. — Na-Salz. Bild., Eig., Anal., Constitut., elektr. Leitfähigk., Verseifungsgeschw. d. Methylacetats dch. —, Hydrolyse *R. C. Farmer*, *A. Hantzsch* 3 3092.

Salicyliden-α-aminopyridin, Bild., Eig. *O. Fischer* 1 1301.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ *p*-Azophenol (Chinon-*p*-oxyphenylhydrazon), Bild., Eig., Hydrat, Leitfähigk. d. Na-Salzes *R. C. Farmer*, *A. Hantzsch* 3 3100.

$C_{12}H_{10}O_4N_2$ Methyl-3-phenyl-1-*i*-pyrazol-dicarbonsäure-4,5, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-*i*-pyrazol. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Mühlschlegel) *C. Bülow*, *A. Schlesinger* 3 2887.

$C_{12}H_{10}O_4N_4$ *p*,*p*'-Dinitro-hydrazobenzol, Bild. aus *p*,*p*'-Dinitro-Azoxybenzol u. -Azobenzol, Eig., Ueberf. in *p*,*p*'-Dinitro-azobenzol *A. Werner*, *E. Stiasny* 3 3264, 3272.

$C_{12}H_{10}N_2Br_2$ *p*,*p*'-Dibrom-hydrazobenzol, Bild. aus *p*-Bromphenylazodiphenylamidoxyd *E. Bamberger*, *A. Stiegelmann* 3 3560.

$C_{12}H_{11}ON$ N-Benzyl-α-pyridon, Bild., Eig., Anal., $HgCl_2$-Doppelsalz, Ueberf. in α-Chlorpyridin *O. Fischer* 1 1302.

Phenyl-2-amino-4-phenol-1 (Amino-4-oxy-1-diphenyl), Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Oxydat. zum Diphenylchinon-1,4 *W. Borsche* 3 2936.

$C_{12}H_{11}ON_3$ Diamino-6,8-phenoxazin, Bild., Eig., Anal. d. $SnCl_4$-Doppelsalzes, Ueberf. in Diamino-6,8-phenoxazoniumsalze *F. Kehrmann* 3 2603.

$C_{12}H_{11}O_2N$ *p*-Dioxy-diphenylamin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Indophenol, Triacetylverb. *F. Schneider* 1 689.

γ-Methyl-β-aceto-α-oxy-chinolin, Bild. aus *o*-Aminoacetophenon u. Acetessigester *R. Camps* 3 3233.

$C_{12}H_{11}O_2N_3$ Diamino-6,8-phenoxazoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Constitut., Absorptionsspectrum *F. Kehrmann* 3 2604, 2611.

$C_{12}H_{11}O_3N$ Aethylidenphtalimidyl-essigsäure, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* 1 959.

Methyl-3-*i*-carbostyrilo-N-essigsäure, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* 1 966.

$C_{12}H_{11}O_6N_3$ *p*-Dimethylamino-dinitro-β-methylcumarin, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann*, *M. Schaal* 3 3693.

$C_{12}H_{11}N_3S$ Diamino-6,8-phenthiazin, Bild., Eig., Ueberf. in Diamino-6,8-phenazthioniumsalze, *symm.* Diacetylverb. *F. Kehrmann* 3 2607.

$C_{12}H_{12}ON_2$ *p*-Amino-*p*'-oxy-diphenylamin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *F. Schneider* 1 691.

Dimethyl-4,6-*p*-oxyphenyl-2-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *S. Gabriel*, *J. Colman* 2 1530.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Chinoxalin-Dimethylessigsäure-2. — Methylester, Bild., Eig., Ueberf. in *i*-Propyl-2-chinoxalin *M. Conrad, K. Hock* 1 1208.

symm. Diphenyldihydroxylamin, Bild., Eig. *O. Fischer* 1 248.

Methyl-4-*p*-methoxyphenyl-2-pyrimidon, Bild., Eig., Anal., Einw. von $POCl_3$ *S. Gabriel, J. Colman* 2 1527.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$ *p*-Dimethylamino-nitro-β-methylcumarin, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3693.

$C_{12}H_{13}O_2N$ α-Chinolyl-propandiol, Darst., Eig., Anal., Salze, Oxydat. zu Chinaldinsäure, Ueberf. in α-*i*-Propylchinolin u. α-Chinolylbutantriol *W. Koenigs* 1 225.

γ-Chinolyl-propandiol, Verh. gg. Formaldehyd, Constitut. *W. Koenigs* 1 224, 230.

p-Dimethylamino-β-methylcumarin, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. KOH, Nitrir., Bromir. *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3690; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3682; Bild. aus *p*-Amino-β-methylcumarin *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3698.

Dimethyl-4,4-phenyl-1-keto-3-pyrrolidon-5, Bild. *M. Conrad, R. Gast* 1 139; Bild., Eig., Anal., Oxim, Phenylhydrazon *M. Conrad, K. Hock* 1 1206.

$C_{12}H_{13}O_3N$ *p*-Dimethylamino-β-methyl-cumarilsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Dimethylamino-β-methylcumaron *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3694.

$C_{12}H_{13}O_3Br_5$ Pentabrom-1',1',3,4,6-diäthoxy-2',2'-*o*-xylenol (Diäthylacetal d. Dibrommethyl-2-oxy-4-tribrom-3,5,6-benzaldehyds), Bild., Eig., Anal., Spalt. *K. Auwers, H. Burrows* 3 3036; vgl. *K. Auwers* 3 3005.

$C_{12}H_{13}O_5N_3$ Triacetyl-*p*-nitrophenylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Acetyl-*p*-nitrophenylhydrazin *E. Hyde* 2 1812.

$C_{12}H_{13}O_6N$ *m*-Nitro-*p*-toluylidendiacetat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Methyl-*m*-nitro-zimmtsäure *V. Hanslik, A. Bianchi* 2 2286.

$C_{12}H_{13}N_3S$ *syn*-Methyl-4-α-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

syn-Methyl-4-β-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1087.

$C_{12}H_{13}N_3S_2$ Methyl-phenyl-Methyl-imino-thiazolin-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Constitut., Chlorhydrat, Verh. gg. Benzylchlorid u. NaOH *E. Fromm, E. Philippe* 1 843, 847.

$C_{12}H_{14}ON_2$ α-Anilinopyridin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Fischer* 1 1300.

γ-Anilinopyridin-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Fischer, K. Demeler* 1 1309.

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ Dimethyl-4,4-phenyl-1-keto-3-pyrrolidon-5-oxim-3, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* 1 1207.

	p-Phenetyl-3-pyridazinon, Bild., Eig., Anal., Bromir. *S. Gabriel, J. Colman* 1 404.
$C_{12}H_{15}ON$	*β*-Methyl-*α*-äthyl-*μ*-phenyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats *E. Jänecke* 1 1108.
	Naphtalanmorpholin, Bild., Eig., Abbau doh. erschöpf. Methylir. *L. Knorr* 1 743.
	Trimethyl-2,4,4-oxy-7(?)-dihydro-3,4-chinolin, Bild. u. Darst., Eig., Anal., Condensat. mit Acetessigester *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3701; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3688.
$C_{12}H_{15}ON_3S_2$	Dimethyl-4,4-keto-3-pyrrolidon-5-phenylhydrazon-3, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* 1 1201.
$C_{12}H_{15}O_2N$	*cyclo*-Pentanol-phenylurethan, Bild., Eig., Anal. *W. Meiser* 2 2049.
$C_{12}H_{15}O_3N$	*α*-Dimethyl-*γ*-anilino-acetessigsäure. — Methylester, Bild., Umwandl. in *N*-Phenyl-dimethyl-ketopyrrolidon *M. Conrad, R. Gast* 1 139; Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-4,4-phenyl-1-keto-3-pyrrolidon-5 *M. Conrad, K. Hock* 1 1206.
$C_{12}H_{15}O_3Br_3$	Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylenglykoldiäthyläther-1,2 (*p*-Oxy-tribrom-*o*-xylylenglykol-diäthyläther), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Tribrom-*p*-äthoxy-*o*-xylylenbromid *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3022; vgl. *K. Auwers* 3 2997.
$C_{12}H_{15}O_4N$	Cotarnin, Constitut. d. freien Base u. ihrer Salze, elektr. Leitfähigk., Verh. gg. HCN *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3128.
$C_{12}H_{15}O_6N_3$	Triäthyl-1,3,5-trinitro-2,4,6-benzol, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1124.
$C_{12}H_{16}O_3Br_2$	Methyl-4-oxy-5-dibrom-3,6-xylylenglykol-1,2-methyläther-1-äthyläther-2 (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylen-*o*-glykol-methyläthyläther), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, A. Ebner* 3 3464 Anm.
$C_{12}H_{16}O_4S_2$	Methyl-2-benzyl-2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1383.
$C_{12}H_{16}O_5S_3$	Diäthylendisulfid-thetinbenzolsulfonat, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* 3 2903.
$C_{12}H_{16}N_2S$	*μ*-Phenyl-Pentylen-*ψ*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. Pikrat *E. Jänecke* 1 1101.
$C_{12}H_{17}ON$	N-Benzyl-piperidin-oxyd, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von HCl, SO_2 *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2517.
$C_{12}H_{17}O_2N$	N-Methyltetrahydrochinolinium-essigsäure. — Jodid d. Aethylesters, Bild. in 2 Stereoisom., krystallograph. Eig. *E. Wedekind* 1 527.
$C_{12}H_{17}O_2Cl_3$	Bornyl-trichloracetat, Darst. aus Pinen, Ueberf. in Borneol *G. Wagner, W. Brickner* 2 2306 Anm.
$C_{12}H_{17}O_4N_5$	Verb. $C_{12}H_{17}O_4N_5$ (aus Acetoxim u. *p*-Nitrobenzoldiazoniumhydroxyd) Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1548.

$C_{12}H_{18}ON_2$ N, μ, m-Trimethylbenzimidazol-äthylhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *J. Pinnow, C. Sümann* 2 2187.

$C_{12}H_{18}O_2N_4$ Verb. $C_{12}H_{18}O_2N_4$ (aus Acetoxim u. Benzoldiazoniumhydroxyd), Verh. gg. $FeCl_3$, Constitut. *E. Bamberger* 2 1547.

$C_{12}H_{18}O_6N_2$ Gluconsäure-phenylhydrazid, Ident. d. »Oxygluconsäureosazons« von W. Tiemann mit —, Eig., Anal. *O. Ruff* 2 2273.

$C_{12}H_{19}ON$ Methyl-äthyl-allyl-phenyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild. in versch. Modificatt., krystallograph. Eig. *E. Wedekind* 1 526.

Methyl-benzyl-pyrrolidiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *J. Schlinck* 1 953.

$C_{12}H_{20}O_2N_2$ Methylaminocampher-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *P. Duden, W. Pritzkow* 2 1542.

$C_{12}H_{20}O_5N_4$ Diäthoxy-4,5-hydroxycaffein, Bild., Constitut., Spalt. *E. Fischer* 1 466, 494.

$C_{12}H_{21}ON$ Dimethylamino-campher, Bild., Eig., Anal., Salze Ueberf. in Dimethylaminoborneol, Jodmethylat *P. Duden, W. Pritzkow* 2 1542.

$C_{12}H_{23}ON$ Dimethylamino-borneol, Bild., Eig., Anal. *P. Duden, W. Pritzkow* 2 1543.

$C_{12}H_{23}O_4N$ α-Dimethyl-γ-piperidyl-acetessigsäure-methylhydroxyd. — Jodid d. Methylesters, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, R. Gast* 1 139.

12 IV

$C_{12}H_5ON_2Br$ Bromindon-malonitril, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 261.

$C_{12}H_6O_3NCl$ Chlorindon-cyanessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 916.

$C_{12}H_6O_3NBr$ Bromindon-cyanessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 917.

$C_{12}H_6O_7N_3Cl$ Nitro-2-*m*-Nitro-*p*-oxy-anilino-3 (od. -6)-Chlor-Benzochinon-1,4, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin *F. Kehrmann, M. Idzkowska* 1 1070.

$C_{12}H_6O_8N_4S_2$ Tetranitro-2,2',4,4'-phenyldisulfid, Bild. aus *K*-Thiobenzoat u. Dinitro-2,4-chlorbenzol *O. Kym* 3 3533.

$C_{12}H_7O_4N_3S$ Dinitro-6,8-phenthiazin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrmann* 3 2606.

$C_{12}H_7O_9NS$ Nitro-naphtalsulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. Ca-Salzes *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3287.

$C_{12}H_8ON_2Cl_2$ Dichlor-4,4'-azoxybenzol, Bild. aus Nitrosobenzol u. HCl, Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 212, 217, 219.

$C_{12}H_8ON_2Br_2$ Dibrom-4,4'-azoxybenzol, Bild. bei d. Einw.: von HBr auf Nitrosobenzol, Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 218, 220; von *p*-Bromnitrosobenzol auf

α-Methyl-phenyl- u. α-Diphenyl-Hydrazin; Bild. aus p-Brom-phenyl-azodiphenylamidoxyd *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3559.

$C_{12}H_8O_8N_4S$ Pikryl-*o*-aminothiophenol, Bild., Eig., Ueberf. in Dinitro-6,8-phenthiazin *F. Kehrmann* 3 2606.

$C_{12}H_8O_7N_3Cl$ Nitro-2-*m*-Nitro-*p*-oxy-anilino-3 (od. -6)-Chlor-Hydrochinon, Bild., Eig., Oxydat. zum Chinon *F. Kehrmann, M. Idzkowska* 1 1069.

$C_{12}H_9ON_2Cl$ Benzol-azo-chlor-5-phenol-2, Bild., Eig., Anal. *M. Krause* 1 126.

Benzol-azo-*o*-chlor-phenol (*o*-Chlorchinon-phenylhydrazon), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Hydrat *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3098.

Phenol-azo-*p*-chlorbenzol (Chinon-*p*-chlorphenylhydrazon), Methylir. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3096.

$C_{12}H_9O_7NS$ Amino-naphtalsulfosäure, Bild., Eig. *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3287.

$C_{12}H_{10}ON_2Br$ Phenyl-azo-hydroxy-*p*-bromtoluid, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 220.

$C_{12}H_{11}ON_2Cl$ Methyl-4-*p*-methoxyphenyl-2-chlor-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-4-*p*-oxyphenyl-2-pyrimidon *S. Gabriel, J. Colman* 2 1528.

$C_{12}H_{11}ON_3S$ Diamino-3,6-phenazthioniumhydroxyd. — Chlorid (Lauth'sches Violett), Constitut., Bild. eines (6,8-)-Isomeren *F. Kehrmann* 3 2602.

Diamino-6,8-phenazthioniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Absorptionsspectrum. — Dichromat, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann* 3 2607.

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$ *p*-Dimethylamino-α,?-dibrom-β-methylcumarin, Bild. von 2 isom. — aus *p*-Dimethylamino-α-brom-β-methylcumarin, Eig., Anal. ders. *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3694.

$C_{12}H_{11}O_2N_2Br$ Bromphenetyl-3-pyridazon, Bild., Eig., Anal., Einw von $POCl_3$ *S. Gabriel, J. Colman* 1 406.

$C_{12}H_{12}O_2NBr$ δ-Brombutyl-phtalimid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in δ-Phtaliminobutyl-malonester *S. Gabriel, Th. A. Maass* 1 1269.

p-Dimethylamino-α-brom-β-methylcumarin, Bild., Eig., Anal., Bromir., Ueberf. in *p*-Dimethylamino-β-methylcumarilsäure *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3694.

$C_{12}H_{13}O_2NBr_2$ *p*-Dimethylamino-β-methylcumarin-dibromid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Dimethylamino-α-brom-β-methylcumarin *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3693.

$C_{12}H_{13}O_2N_3S_2$ α-Phenyl-dithio-di-*c*-methylketuretcarbonsäure (α-Phenyl-*b*-*c*-[2,2-butan-4-säure]-dithiobiurimin), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Essigsäureanhydrid, Benzylir. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Fromm, E. Philippe* 1 837, 845.

$C_{12}H_{14}O_2NCl$ Chlor-2-*cyclo*-pentanol-1-phenylurethan, Bild., Eig., Anal. *W. Meiser* 2 2052.

$C_{12}H_{15}ONS$ *a*-Mercapto-*p*-toluchinolin-N-Aethylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig. *O. Fischer* 1 1306.

$C_{12}H_{15}ON_2Cl$ *o*-Chlorbenzenylpiperidoxim, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, C. Bloch* 2 1981.

$C_{12}H_{15}ON_2J$ Methyl-3-phenyl-1-jod-5-pyrazol-äthylhydroxyd-2. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Pasternack* 2 2408.

$C_{12}H_{17}O_3NS$ N-Benzylpiperidin-N-oxy-N-sulfosäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Ueberf. in *N*-Benzylpiperidinsulfat *M. Auerbach, R. Wolffenstein* 2 2517.

$C_{12}H_{17}O_7N_2Br$ Verb. $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$, Bild. aus Glucuronsäure u. *p*-Bromphenylhydrazin, Eig., Anal. *C. Neuberg* 2 2395; opt. Verh. *ders.* 3 3386.

$C_{12}H_{18}ON_2S$ Phenyl-*δ*-Methoxybutyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *J. Schlinck* 1 949.

Phenyl-Oxyamyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in *μ*-Phenyl-Pentylen-*ψ*-thioharnstoff *E. Jänecke* 1 1101.

12 V

$C_{12}H_{10}ON_2ClBr$ Bromphenetyl-3-chlor-6-pyridazin, Bild., Eig., Anal., Einw. von HJ + P *S. Gabriel, J. Colman* 1 406.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}$ Fluoren, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_{13}H_{12}$ Diphenyl-methan, Einw. von CrO_2Cl_2 *M. Weiler* 1 1053; Derivate d. — *R. Meyer, A. Conzetti* 2 2103; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_{13}H_{14}$ Trimethyl-1,2,6-naphtalin, Bild., Eig., Anal., Pikrat *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2447.

$C_{13}H_{18}$ Jonen, Abbau dch. erschöpf. Bromir., Hydrobromid, Einw. von Br + J, Ueberf. in Trimethyl-1,2,6-naphtalin *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2432, 2438.

13 II

$C_{13}H_8O_2$ Xanthon. — Oxim, Bild., Eig., Anal. — Phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe, P. Röder* 2 1690.

$C_{13}H_8O_4$ Dioxy-3,6-xanthon, Bild., Eig., Reduct., Bromir., Diacetylprod. *R. Meyer, A. Conzetti* 2 2103.

Methoxy-4(?)-naphtalsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Anselm, F. Zuckmayer* 3 3294.

$C_{13}H_8O_6$ *β*-Naphtochinon-malonsäure. — Diäthyloster, Bild. Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 264.

$C_{13}H_8N_4$ (*β*)-*o*-Aminophenylbenzimidazolazimid, Bild. aus Aethenyl-(*β*)-*o*-aminophenylbenzimidazol *St. v. Niementowski* 2 1477.

$C_{13}H_9N$ Acridin, Verh. gg. Formaldehyd *W. Koenigs* 3 3610.

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Bild. aus Diphenylmethan u. Dibenzyl dch. CrO_2Cl_2 *M. Weiler* 1 1053; Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1565; Condensat. mit Trimethylenmercaptan *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1386; Einw. von NH_3 u. Anilin auf — u. Substitutionsprodd. dess. *C. Graebe* 2 1679; *C. Graebe, F. Keller* 2 1683; *p*-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* 2 1814; Spalt. von Homologen d. — dch. Halogenwasserstoffsäuren *M. Weiler* 2 1908; Hydroxylderivate d. — *R. Meyer, A. Conzetti* 2 2103; Entsteh. aus Benzol, Benzoylchlorid u. $FeCl_3$ *M. Nencki* 2 2415.

$C_{13}H_{10}O_2$ Diphenyl-*p*-carbonsäure, Darst. mittels Harnstoffchlorid. — Amid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1120.

Furfural-acetophenon, Darst., Eig., Ueberf. in Phenacyllävulinsäure *E. A. Kehrer, P. Igler* 1 1178.

o-Oxy-benzophenon, Einw. von Anilin *C. Graebe, F. Keller* 2 1684.

$C_{13}H_{10}O_3$ Dioxy-2,2'-benzophenon (Xanthonsäure), Einw.: von NH_3 *C. Graebe* 2 1678; von Anilin *C. Graebe, P. Röder* 2 1688.

Dioxy-2,4'-benzophenon, Einw. von Anilin *C. Graebe, F. Keller* 2 1685.

Salicylsäure-phenylester, Schmp. d. Acetylverb. *H. Erdmann* 3 3572.

$C_{13}H_{10}O_4$ Salicylresorcin, Verh. gg. Anilin *C. Graebe* 2 1680.

Trioxy-2,3,4-benzophenon (Alizaringelb A), Einw. von Anilin *C. Graebe, F. Keller* 2 1686.

$C_{13}H_{10}O_5$ Tetraoxy-2,4,2',4'-benzophenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-3,6-xanthon *R. Meyer, A. Conzetti* 2 2103.

$C_{13}H_{10}O_6$ Phen-diketo-1,5-heptamethylen-dicarbonsäure. — Diäthylester (*symm.*-Phtalylglutarsäurediäthylester), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phen-diketo-1,5-heptamethylen *W. Dieckmann* 2 2230.

Phenyl-4-diketo-1,2-pentamethylendicarbonsäure-3,5. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Dieckmann* 2 1932.

$C_{13}H_{10}N_2$ Carbodiphenylimid, Addit. an Malonester, Acetessigester u. Acetylaceton *W. Traube, A. Eyme* 3 3177.

$C_{13}H_{10}Cl_2$ Benzophenonchlorid, Eig., Condensat. mit Acetessigester *A. Klages, E. Fanto* 2 1433.

$C_{13}H_{10}Br_4$ Dimethyl-2,6-brommethyl-1-tribrom-3,4,5(?)-naphtalin, Bild. aus Jonen, Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-2,6-methylol-1-tribromnaphtalin *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2439.

$C_{13}H_{11}N$ Benzyliden-anilin, Condensat. mit Brenztraubensäure *K. Garzarolli-Thurnlackh* 2 2276; Einw. von Säurechloriden *ders.* 2 2277.

$C_{13}H_{11}N_3$ α-*m*-Aminophenyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Azofarbstoff mit *m*-Phenylendiamin, Acetylverb. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 906.

(β)-o-Aminophenyl-benzimidazol, Bild., Anal. d. Ag-Salzes, Einw. von Ameisensäure. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Benzenyl-(β)-o-aminophenyl-benzimidazol. — Phenylacetylverb., Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 2 1466, 1469, 1476.

α-Phenyl-m-amino-benzimidazol, Bild. aus d. Nitro-Derivat, Eig., Anal., Salze, Azofarbstoffe mit Dimethylanilin, α-Naphtol u. m-Phenylendiamin *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 903; Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *O. Kym* 2 2179.

$C_{13}H_{12}O$ Benzhydrol (Diphenylcarbinol), Condensat. mit Benzochinon, α-Naphtochinon, Naphtazarin u. p-Nitrosodimethylanilin *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2147.

Phenyl-benzyl-äther, Bild. von Substitutionsprodd. d. — bei d. Einw. von Na-Aethylat auf p-Acetoxybenzylhaloïde, Einw. von alkoh. KOH, Säuren, Zinkstaub, Na-Acetat *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3318.

$C_{13}H_{12}O_2$ Dimethyl-2,6-naphtalincarbonsäure-1 (Dimethyl-2,6-α-naphtoësäure), Bildd., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dimethyl-2,6-naphtalin u. Dimethyl-2,6-naphtochinon-1,4 *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2443, 2446.

$C_{13}H_{12}O_6$ Verb. $C_{13}H_{12}O_6$ [aus Formaldehyd u. Phloroglucin (von Councler)], Mögl. Ident. mit d. Formaldehyd-phloroglucid $C_7H_6O_3$ *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2843 Anm.

$C_{13}H_{12}N_4$ α-p-Aminophenyl-m-amino-benzimidazol, Bild., Eig., Anal. *O. Kym* 2 2180.

$C_{13}H_{13}N$ Benzylanilin, Einw. von Allylbromid *E. Wedekind* 1 521.

α,β'-Dimethyl-α'-phenyl-pyridin, Bild., Eig., Anal., Salze *M. Scholtz* 2 1937.

Methyl-diphenyl-amin, Verb. gg. CH_3J *E. Wedekind* 1 511.

$C_{13}H_{13}N_3$ Phenyl-azo-methylanilid, Bild. bei d. Einw. von Nitrosobenzol auf α-Methyl-phenyl-hydrazin u. aus seinem Oxyd *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3558.

$C_{13}H_{13}Br$ Dimethyl-2,6-brommethyl-1-naphtalin, Bild., Eig., Ueberf. in Trimethyl-1,2,6-naphtalin *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2446.

$C_{13}H_{14}O$ Benzal-mesityloxyd, Einw. von NH_3 *H. Pauly* 2 2244.

Dimethyl-2,6-methylol-1-naphtalin, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Oxydat., Ueberf. in d. Bromid *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2446.

α-Methylcinnamyliden-aceton, Bild., Eig., Anal. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α,β'-Dimethyl-α'-phenyl-pyridin *M. Scholtz* 2 1937.

Methyl-1-phenyl-3-*cyclo*-hexenon-5, Ueberf. in Bis-Methyl-1-phenyl-3-*cyclo*-hexenon-5 *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 425.

Methyl-3-phenyl-5-Δ^2-*cyclo*-hexenon-1, Ueberf. in d. Oxamino-oxim *C. Harries, I. Matfus* 1 1341.

$C_{13}H_{14}O_4$ Phenacyl-lävulinsäure (Phenheptandion-4,7-säure), Bild., Eig., Anal. *E. A. Kehrer, P. Igler* **1** 1178.

$C_{13}H_{14}N_2$ *p,p'*-Diamino-diphenylmethan, Bild. bei d. Oxydat. von Anilin in Ggw. von Formaldehyd *E. Bamberger, F. Tschirner* **1** 342.

Dianilino-methan, Bild. von Nitrosobenzol bei d. Oxydat. d. — *E. Bamberger, F. Tschirner* **1** 342 Anm.

α-Phenyl-benzylhydrazin, Darst., Verwend. zur Reindarst. u. Trenn. von Zuckern *O. Ruff, G. Ollendorff* **3** 3235.

$C_{13}H_{16}O_2$ Diaceto-mesitylen, Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1563.

$C_{13}H_{16}O_5$ Trimethoxy-2,4,5-*β*-Methylzimmtsäure, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, F. Eggers* **1** 290.

$C_{13}H_{16}N_2$ Trimethyl-4,6,6-phenyl-2-dihydropyrimidin (Anhydrodiacetonbenzamidin), Bild., Eig., Anal., Salze *W. Traube, R. Schwarz* **3** 3169.

$C_{13}H_{17}N_3$ Trimethyl-4,6,6-phenyl-3-amino-2-dihydropyrimidin (Anhydrodiacetonphenylguanidin), Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *W. Traube, M. Schall* **3** 3175.

$C_{13}H_{18}O$ *tert.*-Butyl-xylylaldehyd, Bild., Eig., Anal., Oxim, Nitrir. *A. Baur-Thurgau* **3** 3647.

Methyl-*p*-*tert.*-butyl-acetophenon, Bild., Eig., Anal. *N. Meissel* **2** 2422.

$C_{13}H_{18}O_2$ Triäthyl-2,4,6-benzoësäure, Darst., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (v. Kraatz-Koschlau), Verh. bei d. Verester., Ueberf. in *symm.* Triäthylbenzol, Nitrir. — Amid, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* **1** 1123.

$C_{13}H_{18}O_3$ Methyl-3-*i*-propyl-6-äthoxy-4-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. — Amid, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1120.

$C_{13}H_{20}O$ Jonon, gewöhnl., Bild. aus Citral a u. b *F. Tiemann* **1** 118; Ident. d. aus Citral, Citriodoraldehyd u. Allolemonal erhalt. —, Eig. *ders.* **1** 829.

α-Jonon, Bild. aus Citral a u. b *F. Tiemann* **1** 119.

β-Jonon, Bild. aus Citral a u. b *F. Tiemann* **1** 119.

ps-Jonon, Bild. aus Citral a u. b *F. Tiemann* **1** 118; Ident. d. aus Citral, Citriodoraldehyd u. Allolemonal erhalt. —, Eig. *ders.* **1** 829; Nachweis von Citral dch. Ueberf. in —, Eig. *ders.* **1** 832.

$C_{13}H_{20}O_3$ Digitosäure, s. u. $C_{26}H_{42}O_7$.

$C_{13}H_{22}O_3$ Hydrodigitosäure, s. $C_{26}H_{44}O_6$.

$C_{13}H_{26}N_2$ N,N-Propylendipiperidid, Bild., Eig., Anlager. von Aethylenbromid *O. Aschan* **1** 991.

13 III

$C_{13}H_4O_4Br_4$ Dioxy-3,6-tetrabrom-xanthon, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, A. Conzetti* **2** 2105.

$C_{13}H_7O_5N_3$ *α*-Phenyl-*m*-dinitro-benzoxazol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *O. Kym* **2** 1430.

$C_{13}H_7O_6Cl$ Chlor-2-naphtochinon-1,4-malonsäure-3. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 264.

$C_{13}H_7O_6Br$ Brom-2-naphtochinon-1,4-malonsäure-3. — Diäthylester, Bildd., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 262; Einw. von Aethylamin u. *p*-Toluidin *ders.* 1 919.

Brom-β-naphtochinonmalonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 264.

$C_{13}H_7O_8N_3$ Benzoësäure-trinitro-2,4,6-phenylester, Bild., Eig., Ueberf. in α-Phenyl-*m*-diamino-benzoxazol *O. Kym* 2 1428.

p-Nitrobenzoësäure-dinitro-2,4-phenylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α-*p*-Aminophenyl-*m*-amino-benzoxazol *O. Kym* 2 1431.

$C_{13}H_8O_4N_4$ α-*m*-Nitrophenyl-*m* (resp. -*p*)-nitro-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., K-Salz, Reduct. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 908.

$C_{13}H_8O_5N_4$ *m*-Nitrophenyl-3-nitro-6-Δ^3-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2694.

p-Nitrophenyl-3-nitro-6-Δ^3-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2693.

$C_{13}H_8O_6N_2$ Benzoësäure-dinitro-2,4-phenylester, Darst., Eig., Ueberf. in α-Phenyl-*m*-amino-benzoxazol *O. Kym* 2 1427; Bild. aus K-Benzoat u. Dinitro-2,4-chlorbenzol *ders.* 3 3539.

$C_{13}H_8O_7N_4$ Dinitro-2,4-N-*p*-nitrobenzoylanilin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in μ-*p*-Aminophenyl-*m*-amino-benzimidazol *O. Kym* 2 2179.

$C_{13}H_8NCl$ γ-Chlor-acridin, Bild. d. Chlormethylats aus N-Methylacridon, Salze, Einw. von Anilin u. β-Naphtylamin *O. Fischer, K. Demeler* 1 1309.

α-Chlor-α-naphtochinolin, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 1 1306.

α-Chlor-β-naphtochinolin, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 1 1307.

$C_{13}H_9ON$ α-Phenyl-benzoxazol, Darst. von Nitro- u. Amino-Derivaten *O. Kym* 2 1427.

$C_{13}H_9OCl$ *o*-Chlor-benzophenon, Bild., Eig., Einw. von Anilin *C. Graebe, F. Keller* 2 1687.

$C_{13}H_9OBr$ *o*-Brom-benzophenon, Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1565.

$C_{13}H_9OBr_3$ Dimethyl-2,6-methylal-1-tribrom-3,4,5(?)-naphtalin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *A. Baeyer, V. Villiger* 2441.

$C_{13}H_9O_2N_3$ α-*m*-Nitrophenyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 905.

α-Phenyl-*m* (resp. -*p*)-nitrobenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 900. — Chromat, Bild., Eig., Anal. *dies.* 1 914.

$C_{13}H_9O_2Br_3$ Dimethyl-2,6-tribrom-3,4,5(?)-naphtalin-carbonsäure-1, Bild., Eig., Anal., Aethyläther, Ueberf. in Dimethyl-2,6-α-naphtoësäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2442.

$C_{13}H_9O_3N$ N-Methyl-phenoxazin-*o*-chinon, Bild., Eig., Anal., Constitut., Spalt., Monoxim *E. Diepolder* 3 3521.

$C_{13}H_9O_3N_3$ Phenyl-3-nitro-6-Δ^9-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2689.

$C_{13}H_9O_5N_3$ *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid, Bild., Eig., Anal., Reduct. *St. v. Niementowski* 2 1463.

$C_{13}H_9O_6N$ Amino-3-naptochinon-1,2-malonsäure-4. — Analkolid d. Diäthylesters d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 265.

$C_{13}H_9O_6N_3$ Benzoësäure-amino-6-dinitro-2,4-phenylester, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *a*-Phenyl-*m*-dinitro-benzoxazol *O. Kym* 2 1429.

$C_{13}H_9O_7N_5$ *m*-Nitrobenzenylamidoxim-dinitro-2,4-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *A. Werner, Th. Herberger* 3 2694.

p-Nitrobenzenylamidoxim-dinitro-2,4-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *A. Werner, Th. Herberger* 3 2692.

$C_{13}H_9NS$ *a*-Phenyl-benzthiazol, Darst. von Aminoderivaten d. — *O. Kym* 3 3532.

$C_{13}H_{10}ON_2$ *a*-Phenyl-*m*-amino-benzoxazol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *O. Kym* 2 1427.

Phenyl-N-1-isindazolon, Bild., Eig., Anal., Na-Salz, Benzoylverb., Methylir., Oxydat. zu Nitroso-diphenylamin-*o*-carbonsäure *A. Koenig, A. Reissert* 1 783, 787.

$C_{13}H_{10}ON_4$ N-Anilino-β-phentriazin, Bild., Eig., Anal. *A. Koenig, A. Reissert* 1 783, 792.

$C_{13}H_{10}O_2N_2$ ψ-Diacetyl-*o*-cyan-benzylcyanid, Ueberf. in Methyl-3-*i*-cumarin *J. Gottlieb* 1 964.

Nitroso-benzanilid, Bild. aus *n*- u. *i*-Diazotat *A. Hantzsch* 2 1719.

$C_{13}H_{10}O_3N_2$ Benzol-azo-salicylsäure, Darst., Ueberf. in Amino-5-salicylsäure *E. Castellaneta, A. Fischer, F. Schaar-Rosenberg* 1 81.

N-Methyl-phenoxazin-*o*-chinon-monoxim, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit *o*-Aminophenol, *o*-Phenylendiamin u. *o*-Aminodiphenylamin *E. Diepolder* 3 3524.

Nitroso-diphenylamin-*o*-carbonsäure, Bild. aus Phenyl-N-1-isindazolon, Eig., Anal., Ag-Salz, Reduct. *A. Koenig, A. Reissert* 1 784, 790.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ *m*-Nitrobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* 2 1813.

p-Nitrobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* 2 1813.

$C_{13}H_{10}O_5N_4$ Benzenylamidoxim-dinitro-2,4-phenyläther, Einw. von alkohol. KOH *A. Werner, Th. Herberger* 3 2689.

$C_{13}H_{10}N_2S$ *a*-Phenyl-*m*-amino-benzthiazol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *O. Kym* 3 3534.

$C_{13}H_{11}ON$ Benzanilid s. $C_7H_6O_2$, Benzoësäure, Anilid d. —.

$C_{13}H_{11}ON_3$ *a-p*-Aminophenyl-*m*-amino-benzoxazol, Bild., Eig., Anal., *symm.* Diacetylverb. *O. Kym* 2 1431.

a-Phenyl-*m*-diamino-benzoxazol, Bild. aus Benzoësäure-trinitro-2,4,6-phenylester u. *a*-Phenyl-*m*-dinitrobenzoxazol, Eig., Anal., Diacetylverb. *O. Kym* 2 1428, 1430.

$C_{13}H_{11}OBr_3$ Dimethyl-2,6-methylol-1-tribrom-3,4,5(?)-naphtalin, Bild., Eig., Anal., Acetat, Aethyläther, Oxydat., Ueberf. d. Acetats in Dimethyl-2,6-methylol-1-naphtalin *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2440, 2446.

$C_{13}H_{11}O_2N$ Dioxy-2,2'-benzophenonimin, Bild. *C. Graebe* 2 1678.

Diphenylamin-*o*-carbonsäure, Bild. aus d. Nitrosoverb., Eig., Anal., Ag-Salz, Ueberf. in Diphenylamin *A. Koenig, A. Reissert* 1 781, 790; Ident. mit d. Phenylanthranilsäure Grābe's *A. Reissert* 1 1161.

m-Oxy-benzanilid s. C_6H_7ON, *m*-Aminophenol, Benzoylverb. d. —.

$C_{13}H_{11}O_3N_3$ Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* 2 1813.

p-Nitrobenzyliden-phenylhydrazon, Methylir. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3060.

$C_{13}H_{11}O_3N_3$ *m*-Nitrobenzenyl-anilidoxim, Bild., Eig., Dinitro-2-4-phenyläther *A. Werner, Th. Herberger* 3 2695.

p-Nitrobenzenyl-anilidoxim, Bild., Eig., Dinitro-2,4-phenyläther *A. Werner, Th. Herberger* 3 2693.

o-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin *A. Koenig, A. Reissert* 1 782, 785.

$C_{13}H_{11}O_4N_3$ *p*-Nitrobenzyl-*m*-nitranilin, Bild., Eig., Anal., Formyl- u. Acetyl-Verb., Einw. von Phenyl-*i*-cyanat *C. Paal, C. Benker* 1 1255.

p-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Säureanhydride *C. Paal, C. Benker* 1 1254.

p-Nitrobenzyl-*p*-nitranilin, Bild., Eig., Anal., Formyl- u. Acetyl-Verb. *C. Paal, C. Benker* 1 1256.

$C_{13}H_{11}N_3S$ *a*-Phenyl-*m*-*p'*-diamino-benzthiazol, Bild., Eig., Anal., *symm.* Diacetylverb. *O. Kym* 3 3537.

$C_{13}H_{12}ON_2$ *o*-Amino-benzanilid, s. $C_7H_7O_2N$, *o*-Aminobenzoësäure, Anilid d. —

Benzenylanilidoxim, Darst. aus Benzhydroximsäurechlorid, Dinitro-2,4-phenyläther *A. Werner, Th. Herberger* 3 2690.

Benzol-azo-*m*-kresol (*p*-Toluchinon-phenylhydrazon), Bild., Eig., Chlorhydrat, Hydrat *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3098.

Benzol-azo-*p*-kresol (*o*-Toluchinon-phenylhydrazon), Verh. gg. NaOH *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3100.

symm. Diphenylharnstoff (Carbanilid), Bild. aus Phe-

nylhydrazin-α,β-dicarbonsäureester, Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 15. — Oxim, Bild. aus Thiocarbanilid, Eig., Anal. *R. Stollé* **2** 2238.

o-Toluol-azo-phenol (Chinon-o-tolylhydrazon), Bild., Eig., Hydrat., Acetat, Methylir. *R. C. Farmer, A. Huntzsch* **3** 3097.

$C_{13}H_{13}ON_4$ Oxy-m-aminophenyl-m (resp. -p)-aminobenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Acetylverb. *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 911.

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ Phenol-azo-o-anisol, Bild., Eig., Anal. *M. Krause* **1** 125.

Phenol-azo-p-anisol, Bild., Eig., Anal., Kuppel. mit Benzoldiazoniumchlorid *M. Krause* **1** 124.

Phenyl-m-oxyphenyl-harnstoff (m-Oxy-carbanilid), Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, W. Sundmacher* **2** 2114.

Phenyl-p-oxyphenyl-harnstoff (p-Oxy-carbanilid), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3308.

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ m,m'-Dioxy-carbanilid, Bild. aus m-Aminophenol, Eig., Anal. *R. Meyer, W. Sundmacher* **2** 2115.

o-Oxybenzyl-m-nitranilin, Bild., Eig., Anal., N-Acetyl- u. N,O-Diacetyl-Prod. *C. Paal, F. Haertel* **2** 2060.

o-Oxybenzyl-o-nitranilin, Bild., Eig., Anal., O-Acetylprod. *C. Paal, F. Haertel* **2** 2059.

o-Oxybenzyl-p-nitranilin, Bild., Eig., Anal., Diacetylprod. *C. Paal, F. Haertel* **2** 2061.

$C_{13}H_{12}N_2S$ *symm.* Diphenylthioharnstoff (Thiocarbanilid), Ueberf. in d. Diphenylharnstoff-oxim *R. Stollé* **2** 2238; Darst. in Ggw. von Schwefel *A. Hugershoff* **2** 2246; Einw.: von Hydrazin *M. Busch* **3** 2815; von Acetanhydrid *A. Hugershoff* **3** 3655.

Diphenyl-i-thiocarbamid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Constitut., Verh. gg. Alkalien, HgO u. $HgCl_2$ *A. Hugershoff* **3** 3655.

$C_{13}H_{12}N_2Br$ p-Brompheny-azomethylanilid, Bild. bei d. Einw. von p-Bromnitrosobenzol auf α-Methyl-phenyl-hydrazin u. aus seinem Oxyd *E. Bamberger, A. Stiegelmann* **3** 3559.

$C_{13}H_{12}N_4Cl_2$ Hydrazon d. Di-p-chlorcarbanilids (Amino-di-p-chlorphenyl-guanidin), Bild., Eig., Anal. *M. Busch* **3** 2817.

$C_{13}H_{13}ON$ o-Oxybenzyl-anilin. — N-Acetyl- u. N,O-Diacetyl-Prod., Bild., Eig., Anal. *C. Paal, F. Haertel* **2** 2062.

$C_{13}H_{13}ON_3$ o-Aminobenz-o-aminoanilid, Bild., Eig.. Anal., Ueberf. in (β)-o-Aminophenyl-benzimidazol., Salze *St. v. Niementowski* **2** 1464.

o-Aminobenzoyl-phenylhydrazin, Darst. aus d. o-Nitroverb., Eig., Anal., Einw. von N_2O_3 *A. Koenig, A. Reissert* **1** 782, 786.

Phenylazo-hydroxy-o-toluid, Bild., Eig. *E. Bamberger, F. Tschirner* **2** 1677.

Phenylazo-hydroxy-*p*-toluid, Bild., Eig. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1677.

Phenyl-azomethylanilidoxyd, Bild., Eig., Anal., Reduct. *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3558.

$C_{13}H_{13}N_3S$ Diphenyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{13}H_{14}ON_2$ Dimethyl-4,6-*p*-methoxyphenyl-2-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Verseif. *S. Gabriel, J. Colman* 2 1530.

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Hydrat d. Benzol-azo-*m*-kresols (Toluchinonphenylhydrazon-hydrat), Bild., Eig., Anal. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3098.

$C_{13}H_{14}O_3N_2$ *ps*-Cotarninocyanid, Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3130.

$C_{13}H_{15}O_3N$ *α*-Chinolylbutantriol, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. zu Chinaldinsäure, Ueberf. in *α-i*-Propylchinolin, Constitut. *W. Koenigs* 1 228.

Dimethyl-4,4-*o*-methoxyphenyl-1-keto-3-pyrrolidon-5, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* 1 1207.

$C_{13}H_{15}N_3S$ *syn*-Aethyl-4-*α*-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

syn-Aethyl-4-*β*-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

$C_{13}H_{16}ON_2$ Trimethyl-4,6,6-phenyl-3-oxy-2-dihydropyrimidin, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, M. Schall* 3 3175.

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ Phenylcarbaminsäure-*α*-mesityloximester, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, R. Gley* 1 1334.

Phenylcarbaminsäure-*β*-mesityloximester, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, R. Gley* 1 1334.

$C_{13}H_{16}O_6N_2$ Dinitro-*tert.*-butyl-xylylaldehyd (Aldehyd-Moschus), Bild., Eig., Anal., Oxime, Condensat. mit Nitromethan *A. Baur-Thurgau* 3 3647.

$C_{13}H_{16}O_6N_2$ Triäthyl-2,4,6-dinitro-3,5-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* 1 1124.

$C_{13}H_{16}N_2S$ Trimethyl-4,6,6-phenyl-3-dihydropyrimidylmercaptan-2 (Anhydro-diacetonphenylthioharnstoff), Bild., Eig., Anal. d. Ag-Salzes, Constitut., Methyläther *W. Traube, H. Lorenz* 3 3158.

$C_{13}H_{17}ON$ *α, α*-Dimethyl-*α'*-phenyl-*γ*-piperidon (Benzaldiacetonamin, Bild. aus Benzalmesityloxyd *H. Pauly* 2 2244.

α-Mesityloxim-benzyläther, Bild., Eig., Anal., Spalt. *C. Harries, R. Gley* 1 1335.

β-Mesityloxim-benzyläther, Bild., Eig., Anal., Spalt. *C. Harries, R. Gley* 1 1335.

$C_{13}H_{17}O_2N$ Citraliden-cyanessigsäure, Isolir., Eig. u. Anal. einer bei 80° schm. — *F. Tiemann* 1 120.

Methyl-3-phenyl-5-Δ^2-*cyclo*-hexenon-hydroxylamin. — Oxim, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, I. Matjus* 1 1341.

β-Methylcumarin-*p*-trimethylammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3698; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3685.

Nitro-*tert.*-butyl-xylylaldehyd, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 3 3647.

$C_{13}H_{18}ON_2$ *μ-i*-Butyl-*m*-äthoxy-benzimidazol, Bild., Eig. *G. Cohn* 2 2243.

$C_{13}H_{18}OS$ Xanthion, Bild., Eig., Anal., Einw. von Hydroxylamin u. Phenylhydrazin *C. Gräbe, P. Röder* 2 1689.

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ Methyl-3-phenyl-5-Δ^2-*cyclo*-hexenon-oxaminooxim, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, I. Matfus* 1 1341.

$C_{13}H_{18}O_3N_2$ Verb. $C_{13}H_{18}O_3N_2$ (aus Anisamidin u. Acetylaceton), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-4,6-*p*-methoxyphenyl-2-pyrimidin *S. Gabriel, J. Colman* 2 1529.

$C_{13}H_{19}ON$ N-Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig. *E. Wedekind* 1 528.

N-γ-Phenoxypropyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in N-γ-Brompropyl-pyrrolidin *J. Schlinck* 1 956.

$C_{13}H_{19}O_2N$ *i*-Butyl-benzyl-aminoessigsäure. — Methylester, Bild., Eig. *E. Wedekind* 1 528.

Citronellaliden-cyanessigsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 824.

$C_{13}H_{20}O_2N_4$ Verb. $C_{13}H_{20}O_2N_4$ (aus Acetoxim u. *p*-Toluoldiazoniumhydroxyd), Eig. *E. Bamberger* 2 1548.

$C_{13}H_{25}O_2N$ Dimethylaminocampher-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig. — Chlorid, Anal. d. Pt-Salzes *P. Duden, W. Pritzkow* 2 1543.

$C_{13}H_{28}ON_2$ N,N-Aethylendipiperidid-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Auftreten in versch. Formen *O. Aschan* 1 993.

$C_{13}H_{29}O_4N$ N-Methyl-diacetalamin, Bild., Eig. *L. Knorr* 1 729.

13 IV

$C_{13}H_6O_4NCl$ Chlor-2-naphtochinon-1,4-cyanessigsäure-3. — Aethylester, Bild, Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 917.

$C_{13}H_7O_7N_3S$ *p*-Nitro-thiobenzoësäure-Dinitro-2,4-phenylester, Bild., Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in α-Phenyl-*m*,*p*'-diaminobenzthiazol *O. Kym* 3 3536.

$C_{13}H_8O_5N_2S$ Thiobenzoësäure-Dinitro-2,4-phenylester, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in α-Phenyl-*m*-amino-benzthiazol *O. Kym* 3 3532.

$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$ Di-*p*-chlor-carbanilid, Bild. d. — u. seines Hydrazons bei d. Einw. von Hydrazin auf Di-*p*-chlor-thiocarbanilid *M. Busch* 3 2817.

$C_{13}H_{10}N_2Cl_2S$ Di-*o*-chlorphenyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Grosch* 1 1088.

Di-*p*-chlorphenyl-thioharnstoff, Einw. von Hydrazin *M. Busch* 3 2817.

$C_{13}H_{10}N_3Br_3S$ *syn*-Phenyl-4-*symm.*-tribromphenyl-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$ Anisol-azo-*m*-chlorbenzol, Bild., Eig., Anal. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3097.
Anisol-azo-*p*-chlorbenzol, Bild., Eig., Anal. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3096.
o-Chlorbenzenylanilidoxim, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, C. Bloch* 2 1981.
m-Kresol-azo-*m*-chlorbenzol (Toluchinon-*m*-chlorphenylhydrazon), Bild., Eig, Anal., Hydrat, Benzoat *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3098.
o-Toluol-azo-*o*-chlorphenol (*o*-Chlorchinon-*o*-tolylhydrazon), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Hydrat *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3099.

$C_{13}H_{11}ON_3S$ *β*-Naphtyl-1-methylamino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

$C_{13}H_{11}N_2ClS$ Phenyl-*o*-Chlorphenyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Grosch* 1 1089.

$C_{13}H_{11}N_3Cl_2S$ *syn*-Di-*m*-chlorphenyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.
Di-*p*-chlorphenyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{13}H_{12}ON_2S$ Phenyl-*m*-oxyphenyl-thioharnstoff (*m*-Oxy-thiocarbanilid), Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2116.

$C_{13}H_{12}ON_3Br$ *p*-Bromphenyl-azomethylanilidoxyd, Bild., Eig., Anal. Reduct. *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 3 3559.

$C_{13}H_{12}O_2N_2S$ *m,m'*-Dioxy-thiocarbanilid, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2116.

$C_{13}H_{12}O_2N_4S$ *syn*-Phenyl-4-*m*-nitrophenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1085.
syn-Phenyl-4-*o*-nitrophenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.
Phenyl-4-*p*-nitrophenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{13}H_{12}N_3ClS$ Phenyl-1-*m*-chlorphenyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* 1 1084
syn-Phenyl-4-*m*-chlorphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1085.
syn-Phenyl-4-*o*-chlorphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1085.
Phenyl-4-*p*-chlorphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1084.
Phenyl-1-*p*-chlorphenyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{13}H_{12}N_3BrS$ *syn*-Phenyl-4-*m*-bromphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.
Phenyl-4-*p*-bromphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild.,

Eig. d. *syn-* u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$ Hydrat d. *m*-Kresol-azo-*m*-chlorbenzols (Toluchinon-*m*-chlor-phenylhydrazon-hydrat), Bild., Eig., Anal. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3098.

$C_{13}H_{13}O_3NS$ Benzolsulfonsäure-*o*-anisidid, Bild., Eig., Anal., Methylir. *E. Diepolder* 3 3517.

N-*p*-Tolylsulfonyl-phenylhydroxylamin, Bild. aus Nitrosobenzol u. *p*-Tolylsulfinsäure, Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 215.

$C_{13}H_{14}O_2N_2S$ Benzolsulfonyl-*asymm.*-methylphenylhydrazin, Bild., Eig., Benzoylverb. *E. Bamberger* 2 1804.

$C_{13}H_{18}ON_2S$ Diaceton-phenyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. d. Oxims u. Phenylhydrazons, Anhydrisir. *W. Traube, H. Lorenz* 3 3158; Ueberf. in Diaceton-phenyl-harnstoff, Trimethyl-4,6,6-phenyl-3-oxy-2- u. Trimethyl-4,6,6-phenyl-3-amino-2-Dihydropyrimidin *W. Traube, M. Schall* 3 3174.

$C_{13}H_{19}ON_2S$ Oxim d. Diaceton-phenyl-thioharnstoffs, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, H. Lorenz* 3 3158.

$C_{13}H_{21}O_2NS$ Benzolsulfosäure-*n*-heptylamid, Verh. gg. Alkali, Eig., Anal. d. Na-Salzes *W. Marckwald* 3 3513.

p-Toluolsulfosäure-äthyl-*i*-butyl-amid, Bild., Eig., Spalt. *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 1 562.

$C_{13}H_{27}O_5NS_2$ *γ*-Diäthylsulfon-valeriansäure-diäthylamid (Lävulindisulfon-diäthylamid), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2810.

$C_{13}H_{29}O_4NS_2$ Aminoaceton-diamylsulfon, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von K-Cyanat, Rhodankalium, CS_2 u. Phenylsenföl, Benzoylverb. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2758.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$ Anthracen, Benzoylderivate d. — *Ed. Lippmann, F. Fleissner* 2 2249; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

Phenanthren, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

$C_{14}H_{12}$ Stilben, Bild. aus d. Hydrochlorid, Eig., Anal. *M. Weiler* 1 1054.

$C_{14}H_{14}$ Dibenzyl, Bild. aus Toluol bei d. Einw. von K-Persulfat, Eig., Anal., Oxydat. zu Benzoësäure *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 433; Einw. von CrO_2Cl_2 *M. Weiler* 1 1054; Bild. aus *p*-Bromtoluol u. Natrium *ders.* 1 1057; Bild. von — Derivaten aus Alkylbenzolen deh. K-Persulfat *C. Moritz, R. Wolffenstein* 1 432, 2 2531.

m,p'-Ditolyl, Bild. aus *p*-Bromtoluol u. Natrium *M. Weiler* 1 1057.

p,p'-Ditolyl, Einw. von CrO_2Cl_2 *M. Weiler* 1 1050, 1052; Bild. aus *p*-Bromtoluol u. Natrium *ders.* 1 1056.

Phenyl-*m*-tolylmethan, Bild. bei d. Einw. von Natrium auf *p*-Bromtoluol *M. Weiler* 1 1057.

Phenyl-*p*-tolylmethan, Darst., Einw. von CrO_2Cl_2 *M. Weiler* **1** 1053; Bild. aus *p*-Bromtoluol u. Natrium *ders.* **1** 1057.

14 II

$C_{14}H_8O_2$ Morphenol, Constitut. *E. Vongerichten* **2** 1524.

Phenanthrenchinon, *p*-Nitrophenylhydrazon *E. Hyde* **2** 1815; Nitrir., Ueberf. in Flavinduline *F. Kehrmann, Z. Kikine* **3** 2633.

$C_{14}H_8O_4$ Morpholchinon, Bild., Eig., Erkenn. als Dioxy-phenanthrenchinon, Oxydat. *E. Vongerichten* **2** 1521; Bild. von Phtalsäure bei d. Oxydat. d. — *ders.* **2** 2379 Anm. — Diacetylverb., Bild. aus Diacetyl-morpholchinon, Eig., Anal., Condensat. mit *o*-Toluylendiamin, Verb. gg. methyl alkoh. NaOH *ders.* **2** 1521.

$C_{14}H_9N_3$ Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Spalt., Oxydat. *St. v. Niementowski* **2** 1474.

$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, Constitut. d. Azoniumverb. aus — u. *o*-Aminodiphenylamin *F. Kehrmann, M. Woulfson* **1** 1042; *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3128; Bild. aus Dibenzyl u. CrO_2Cl_2 *M. Weiler* **1** 1055; üb. d. sog. —-React., Verh. d. — gg. alkoh. KOH *E. Bamberger, R. Scholl* **2** 1809; *p,p'*-Dinitroosazon *E. Hyde* **2** 1815; Condensat. mit Resorcin *H. v. Liebig* **2** 2332.

Morphol, Constitut., Erkenn. als *o*-Dioxy-phenanthren *E. Vongerichten* **2** 1522. — Diacetylverb., Oxydat. zu Diacetylmorpholchinon *ders.* **2** 1521.

$C_{14}H_{10}O_3$ Benzočsäureanhydrid, Einw. von Anilin u. *m*-Aminophenol *R. Meyer, W. Sundmacher* **2** 2123.

$C_{14}H_{10}O_4$ *p,m'*-Diphenyldicarbonsäure, Bild. aus *p,m*-Tolylbenzočsäure, Eig., Anal. d. Dimethylesters, Oxydat. zu Terephtal- u. *i*-Phtal-Säure *M. Weiler* **1** 1063.

p,p'-Diphenyldicarbonsäure, Darst., Eig. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. *M. Weiler* **1** 1061 Anm.

$C_{14}H_{10}O_9$ Tannin s. Sachregister.

$C_{14}H_{11}N$ ms-Methyl-acridin, Darst., Einw. von Formaldehyd *W. Königs* **3** 3607.

$C_{14}H_{11}N_3$ α,α'-Diphenyl-pyrrodiazol (α,α'-Diphenyl-diazoxol), Bild. *R. Stollé* **1** 798.

$C_{14}H_{12}O$ *p*-Benzyl-benzaldehyd, Bild., Eig. *M. Weiler* **1** 1054.

Desoxybenzoïn, Bild. aus Dibenzyl u. CrO_2Cl_2 *M. Weiler* **1** 1055.

Phenyl-*o*-tolyl-keton (*o*-Methyl-benzophenon), Einw. von Anilin *C. Graebe, F. Keller* **2** 1687.

Phenyl-*p*-tolyl-keton, Bild., Eig., Anal. *M. Weiler* **1** 1053.

p-Tolyl-4-benzaldehyd, Bild., Eig., Anal. *M. Weiler* **1** 1053.

$C_{14}H_{12}O_2$ Benzoïn, Condensationsprod. mit *o*-Aminodiphenylamin *F. Kehrmann, M. Woulfson* **1** 1043; Bild. aus Dibenzyl u. CrO_2Cl_2, Eig., Anal. *M. Weiler* **1** 1055; Verh. gg. alkoh. KOH *E. Bamberger, R. Scholl* **2** 1809; Condensat. mit Resorcin *H. v. Liebig* **2** 2334.

p,p'-Dioxy-stilben, Einw. von Brom *K. Auwers* 1 25.

o-Methoxy-benzophenon, Einw. von Anilin *C. Grübe, F. Keller* 2 1685.

p-*m*-Tolyl-benzoësäure, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu *p,m'*-Diphenyldicarbonsäure *M. Weiler* 1 1063.

$C_{14}H_{12}Cl_2$ ω,ω'-Dichlor-*p,p'*-ditolyl, Bild., Eig., Anal. *M. Weiler* 1 1050, 1052.

α-Stilbendichlorid, Bild. aus Dibenzyl, Eig. *M. Weiler* 1 1054.

$C_{14}H_{13}N_3$ (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol, Bild., Anal. d. Ag-Salzes; Einw. von Brenztraubensäure. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethenyl-(β)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol *St. v. Niementowski* 2 1469, 1483.

(β)-*o*-Amino-*p*-tolyl-benzimidazol. — Acetylverb., Bild., Eig, Anal., Ueberf. in Aethenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal, Ueberf. in Benzenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol *St. v. Niementowski* 2 1470, 1480.

$C_{14}H_{13}Cl$ ω-Chlor-*p,p'*-ditolyl, Bild., Eig., Anal. *M. Weiler* 1 1050, 1052.

Stilbenhydrochlorid, Bild. aus Dibenzyl, Eig., Anal. *M. Weiler* 1 1054.

$C_{14}H_{14}N_2$ *p*-Azotoluol, Bild. aus *p*-Nitrotoluol u. Na, Eig., Anal. *J. Schmidt* 3 2920.

Formaldehyd-phenylbenzylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *O. Ruff, G. Ollendorf* 3 3237.

Monobenzyliden-*m*-tolylendiamin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-tetraaminoditolyl-methan *R. Meyer, R. Gross* 2 2358.

Phenyl-*p*-tolyl-formamidin, Bild. aus Phenyl-formimidoäther + *p*-Toluidin u. aus *p*-Tolylformimidoäthyläther + Anilin, Eig., Anal. *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 36.

Phenyl-*p*-tolyl-formamidine von Walther u. Zwingenberger, Chem. Natur d. 4 isom. — — *H. L. Wheeler, T. B. Johnson* 1 37.

$C_{14}H_{14}N_4$ Methylen-diphenylendihydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* 2 1961.

$C_{14}H_{15}N$ Dibenzylamin, Einw. von Bromcyan *O. Wallach* 2 1873.

Di-*p*-tolyl-amin, Condensat. mit Benzoësäure *R. Meyer, R. Gross* 2 2362.

Methyl-benzyl-anilin, Darst., Eig., Addit. von Allyljodid *E. Wedekind* 1 519; Einw. von Allylbromid *ders.* 3 3561.

$C_{14}H_{15}N_3$ *o*-Amino-azotoluol, Constitut., Einw. von Phenyl- u. *p*-Tolyl-Senföl, sowie Phosgen u. Chlorkohlensäureester *M. Busch, L. Hartmann* 3 2963.

$C_{14}H_{16}N_2$ $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-Tetramethyl-dipyridyl, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Huth* 2 2209.

$C_{14}H_{18}O_2$ Diacoto-durol, Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages*, *G. Lickroth* **2** 1563.

$C_{14}H_{18}O_3$ *tert.*-Butylxylyl-glyoxylsäure, Ueberf. in *tert.*-Butylxylylaldehyd *A. Baur-Thurgau* **3** 3647.

$C_{14}H_{18}O_4$ Säure $C_{14}H_{18}O_4$, Bild. aus *cyclo*-Pentanon u. Bernsteinsäureester, Eig., Anal. *H. Stobbe*, *R. Fischer* **3** 3355.

$C_{14}H_{20}O_2$ Di-*tert.*-butyl-chinon, Bild., Eig., Anal., Monophenylhydrazon *A. Gurewitsch* **2** 2427.

$C_{14}H_{20}O_4$ Oxydigitogensäure, s. $C_{28}H_{42}O_9$.

Triäthoxy-2,4,6-acetophenon (Phloracetophenontriäthyläther), Bild., Eig., Anal, Ueberf. in d. Diäthyläther *St. v. Kostanecki*, *J. Tambor* **2** 2262.

$C_{14}H_{22}O$ Tetraäthyl-phenol, Darst., Eig., Anal. *P. Jannasch*, *A. Rathjen* **2** 2393.

$C_{14}H_{22}O_2$ Di-*tert.*-butyl-brenzcatechin, Bild., Eig., Anal. *A. Gurewitsch* **2** 2427.

Di-*tert.*-butyl-resorcin, Bildd., Eig., Anal., Diacetylverb., Nitrir. *A. Gurewitsch* **2** 2424.

Dimethyl-3,3'-diketo-1,1'-dihexahydrodiphenyl-3,3', Bild. aus Methyl-3-*cyclo*-hexenon, Diphenylhydrazon, Semicarbazon *C. Harries*, *F. Kaiser* **1** 1322.

$C_{14}H_{22}O_3$ Di-*tert.*-butyl-pyrogallol, Bild., Eig., Anal., Triacetylverb. *L. Różycki* **2** 2428.

$C_{14}H_{32}O_4$ Digitogensäure, s. $C_{28}H_{44}O_8$.

$C_{14}H_{23}N$ Tetraäthyl-anilin, Bild., Eig. *P. Jannasch*, *A. Rathjen* **2** 2394.

$C_{14}H_{28}O_2$ Myristinsäure, Mol.-Gew. d. Na-Salzes in sd. Alkohol *F. Krafft* **2** 1595: Schmp. d. — u. d. Na-Salzes *ders.* **2** 1598.

14 III

$C_{14}H_5N_4Br_5$ Pentabrom-diindazol, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Bamberger* **2** 1777, 1790.

$C_{14}H_6O_6N_2$ Dinitro-2,7-phenanthrenchinon, Condensat. mit Phenyl-*o*-phenylendiamin *F. Kehrmann*, *Z. Kikine* **3** 2636.

$C_{14}H_7O_4N$ Nitro-2-phenanthrenchinon, Bild., Eig., Condensat. mit Phenyl-*o*-phenylendiamin *F. Kehrmann*, *Z. Kikine* **3** 2633.

Nitrophenanthrenchinon (von Anschütz), Z. Existenz d. — *F. Kehrmann*, *Z. Kikine* **3** 2633.

$C_{14}H_7O_5N_3$ Dinitro-Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* **2** 1487.

$C_{14}H_8O_2Cl_2$ *o*,*o'*-Dichlorbenzil, Bild., Eig., Anal. d. *syn*- u. *anti*-Dioxime *A. Werner*, *C. Bloch* **2** 1982.

$C_{14}H_8O_4N_2$ Nitro-3-phtalanil, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe*, *J. Buenzod* **2** 1992.

Nitro-4-phtalanil, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe*, *J. Buenzod* **2** 1993.

$C_{14}H_8O_6N_4$ *m*,*m'*-Dinitro-benzildioximhyperoxyd, Bildd., Eig., Anal. *A. Werner*, *W. Skiba* **2** 1662.

	p,p'-Dinitro-benzildioximhyperoxyd, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* **2** 1664.
$C_{14}H_8O_8N_2$	Dipyridyl-$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-tetracarbonsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Huth* **2** 2211.
$C_{14}H_9ON_3$	Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Bildd., Eig., Anal., Spalt., Salze, Nitrir. *St. v. Niementowski* **2** 1486.
$C_{14}H_9O_2N$	Phtalanil, Bild. von Substitutionsprodd. *C. Graebe, J. Buenzod* **2** 1991.
$C_{14}H_9O_3N$	Oxy-4-phtalanil, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe, J. Buenzod* **2** 1993.
$C_{14}H_9O_5Br$	Brom-2-naphtochinon-1,4-acetessigsäure-3. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* **1** 263.
$C_{14}H_9O_7N_3$	*m*-Nitrobenzoyl-*m*-nitrobenzhydroxamsäure, Bildd., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* **2** 1662.
	p-Nitrobenzoyl-*p*-nitrobenzhydroxamsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* **2** 1665.
$C_{14}H_9N_3S$	Thiocarb-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* **2** 1489.
$C_{14}H_{10}ON_2$	α,α'-Diphenyl-furodiazol (α,α'-Diphenyl-diazoxol), Bild. aus Dibenzoyl-hydrazin, Eig., Anal., Mol.-Gew. *R. Stollé* **1** 798.
$C_{14}H_{10}O_2N_2$	Benzildioxim-hyperoxyd, Bild. aus Benzhydroximsäurechlorid u. *m*-, *p*- oder *o*-nitrobenzoës. Ag *A. Werner, W. Skiba* **2** 1658.
$C_{14}H_{10}O_4S_2$	Phenyldisulfid-*m,m'*-dicarbonsäure, Bild., Eig., Mol.-Gew. *L. Gattermann* **1** 1151.
	Phenyldisulfid-*o,o'*-dicarbonsäure (*sog.* Dithiosalicylsäure), Darst., Eig., Anal. — Dimethyl- u. Diäthyl-Ester, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *L. Gattermann* **1** 1150.
$C_{14}H_{10}O_5N_2$	*m*-Nitrobenzoyl-benzhydroxamsäure, Bildd., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* **2** 1659.
	o-Nitrobenzoyl-benzhydroxamsäure, Bildd., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* **2** 1661.
	p-Nitrobenzoyl-benzhydroxamsäure, Bildd., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* **2** 1660.
$C_{14}H_{10}N_2S$	α,α'-Diphenyl-thiodiazol, Bild., Eig., Anal. *R. Stollé* **1** 798.
$C_{14}H_{11}ON$	N-Methyl-acridon, Eig., Einw. von PCl_5 *O. Fischer, K. Demeler* **1** 1309.
	N-Methyl-α-naphtochinolon, Einw. von PCl_5 *O. Fischer* **1** 1306.
	N-Methyl-β-naphtochinolon, Einw. von PCl_5 *O. Fischer* **1** 1307.
	α-Phenyl-indoxyl, Versuche zur Darst. d. — *M. Hense* **3** 3055.
$C_{14}H_{11}O_3N$	Methoxy-4(?)-naphtalsäuremethylimid, Bild., Eig., Anal. *F. Anselm, F. Zuckmayer* **3** 3291.
	Phtalanilsäure, s. $C_8H_6O_4$, Phtalsäure, Monoanilid d. —.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$ *p*-Tolyl-3-nitro-6-Δ^2-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal., Carbanilidoderivat *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2692.

$C_{14}H_{11}O_4N$ Methoxy-4(?)-naphtalsäureanhydrid-oximmethyläther, Bild., Eig., Anal. *F. Anselm, F. Zuckmayer* **3** 3294.

m-Oxyphtalanilsäure, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, W. Sundmacher* **2** 2119.

$C_{14}H_{11}O_4N_3$ *o*-Nitrobenzalverb. der *asymm.* Phenylhydrazinoameisensäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 12.

m-Nitro-*p*-toluyliden-*m*-nitranilin, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1289.

$C_{14}H_{11}O_5N_3$ *o*-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid, Bild., Eig., Anal., Reduct. *St. v. Niementowski* **2** 1467.

p-Nitrobenzyl-*m*-formonitranilin, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, C. Benker* **1** 1256.

p-Nitrobenzyl-*p*-formonitranilin, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, C. Benker* **1** 1257.

$C_{14}H_{12}ON_2$ Azoxy-dihydrostilben, Bild. einer Na-Verb. d. — aus *p*-Nitrotoluol u. Natrium *J. Schmidt* **3** 2920.

Methyl-N-2-phenyl-N-1-isindazolon, Bild., Eig., Anal. *A. Koenig, A. Reissert* **1** 789.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Benzalverb. d. *asymm.* Phenylhydrazinoameisensäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 11.

Benzoylameisensäure-phenylhydrazon, Einw. von *p*-Acetaminobenzoldiazoniumchlorid *E. Wedekind* **2** 1919.

Dibenzoyl-hydrazin, Ueberf. in α,α'-Diphenyl-Furodiazol, -Pyrrodiazol u. -Thiodiazol *R. Stollé* **1** 798.

p-Toluyliden-*m*-nitranilin, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1287.

p-Toluyliden-*p*-nitranilin, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1287.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$ Diphenyl-diketo-hexahydrotetrazin (Diphenylurazin), Bild. aus Diphenylcarbaziddicarbonester, Eig., Anal. Constitut., Acetylverb. *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 16.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ *o*-Nitrophenylacetanilid, s. $C_8H_7O_4N$, *o*-Nitrophenylessigsäure, Anilid d. —.

$C_{14}H_{12}O_4N_2$ *m*-Dioxyphenyloxamid, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, W. Sundmacher* **2** 2118.

Phenazin aus Methyl-4-diketo-1,2-pentamethylendicarbonsäure-3,5 u. *o*-Phenylendiamin. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Dieckmann* **2** 1932.

$C_{14}H_{12}O_4N_4$ *m*-Nitro-*p*-toluyliden-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild. Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1289.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$ *p*-Tolenylamidoxim-dinitro-2,4-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2691.

$C_{14}H_{13}ON$ Acridin-N-methylhydroxyd, Isomerisat. zu N-Methyl-*ms*-(dihydro)acridol; elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3124.

Methyl-2-amino-5-benzophenon, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Benzoylverb. *G. Hanschke* **2** 2029.

Methyl-5-amino-2-benzophenon, Bild., Eig., Anal., Salze, Benzoylverb., Condensat. mit Harnstoff, Reduct. zum Hydrol *G. Hanschke* **2** 2023.

$C_{14}H_{13}ON_3$ (β)-*o*-Aminophenyl-*m*(resp.-*p*)-oxtolimidazol, Bild., Eig., Anal., Constitut. *St. v. Niementowski* **2** 1462, 1469.

$C_{14}H_{13}O_2N$ *N*-Benzyl-anthranilsäure, Darst., Eig., Anal, Verh. gg. KOH *M. Henze* **3** 3059.

Phenyl-anilino-essigsäure, Bild., Eig., Ueberf. in Tetraphenyl-β,β-diacipiperazin. — Aethylester, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Phenylimino-diphenyldiessigsäure *M. Henze* **3** 3056.

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Acetophenon-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* **2** 1814.

m-Nitrobenzyliden-Methyl-phenyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* **3** 3061.

o-Nitrobenzyliden-Methyl-phenyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* **3** 3061.

p-Nitrobenzyliden-Methyl-phenyl-hydrazon, Bildd., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* **3** 3060.

p-Toluyliden-*o*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1286.

p-Toluyliden-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1286.

$C_{14}H_{13}NS_2$ Phenyldithiocarbaminsäure-benzylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenylimino-dithiokohlensäuredibenzylester *E. Fromm, M. Bloch* **2** 2213.

$C_{14}H_{14}ON_2$ *o*-Aminophenylacetanilid, s. $C_8H_9O_2N$, *o*-Aminophenylessigsäure, Anilid d. —.

Azoxy-4,4'-toluol, Bild. bei d. Einw. von HCl u. HBr auf *p*-Nitrosotoluol *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* **1** 219; Bild. aus *p*-Nitrotoluol u. Na, Eig., Anal. *J. Schmidt* **3** 2920.

Benzenylbenzylamidoxim, Bild., Eig., Anal., Dinitro-2,4-phenyläther *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2695.

o-Oxybenzyliden-Methyl-phenyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* **3** 3061.

o-Toluol-azo-anisol, Bild., Eig. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* **3** 3097.

o-Toluol-azo-*m*-kresol (Toluchinon-*o*-tolylhydrazon), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Hydrat *R. C. Farmer, A. Hantzsch* **3** 3099.

Verb. $C_{14}H_{14}ON_2$, Bild. aus Phenyl-*a*-cyan-azomethin-4-dimethylaminophenyl, Eig., Anal. *P. Ehrlich, F. Sachs* **2** 2344.

$C_{14}H_{14}O_3N_4$ Dimethylanilin-azo-*m*-nitrobenzol, Bildungsgeschw. *H. Goldschmidt, E. Bürkle* **1** 368.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$ *o,o'*-Dimethoxy-phenyldisulfid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1148.

p,p'-Dimethoxy-phenyldisulfid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1148.

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ *p*-Nitrobenzyl-*o*-anisidin, Bild., Eig, Anal., Formyl- u. Acetyl-Verb., Einw. von Phenyl-*i*-cyanat *C. Paal, C. Benker* **1** 1253.

$C_{14}H_{14}O_4S_2$ Aethyliden-diphenylsulfon, Bild. aus Phtaliminoaceton-diphenylsulfon, Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* **3** 2768.

$C_{14}H_{14}O_6N_2$ Benzol-azo-diacetbernsteinsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3-phenyl-*i*-pyrazol-dicarbonsäureester-4,5 *C. Bülow, A. Schlesinger* **3** 2885.

$C_{14}H_{14}N_2S_2$ Phenyldithiocarbazinsäure-benzylester, Ueberf. in d. Phenylhydrazon d. Dithiokohlensäure-dibenzylesters *M. Busch, E. Lingenbrink* **3** 2621.

$C_{14}H_{15}ON$ *i*-α,β-Diphenyl-oxäthylamin, Spalt. in d. opt.-act. Componenten mittels *d*-Weinsäure, Eig. ders. *E. Erlenmeyer jun.* **2** 2377.

Methyl-5-amino-2-benzhydrol, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Harnstoff u. Rhodanwasserstoff *G. Hanschke* **2** 2026.

$C_{14}H_{15}ON_3$ *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toloid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol, Spalt. *St. v. Niementowski* **2** 1467.

$C_{14}H_{15}N_3S$ Phenyl-1-*o*-tolyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* **1** 1084.

Phenyl-1-*p*-tolyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* **1** 1084.

syn-Phenyl-4-*o*-tolyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* **1** 1085.

Phenyl-4-*p*-tolyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* **1** 1084.

$C_{14}H_{17}O_2N$ *p*-Diäthylamino-β-methyl-cumarin, Bild., Eig., Anal. d. Tribromderivats *H. v. Pechmann, M. Schaal* **3** 3695.

p-Dimethylamino-β-methyl-α-äthyl-cumarin, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, M. Schaal* **3** 3695.

$C_{14}H_{17}O_3N$ Dimethyl-4,4-*p*-äthoxyphenyl-1-keto-3-pyrrolidon-5, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* **1** 1208.

$C_{14}H_{17}O_6N_3$ Verb. $C_{14}H_{17}O_6N_3$, Bild. aus Dinitro-butylxylylaldehyd u. Nitromethan, Eig., Anal., Diacetylprod. *A. Baur-Thurgau* **3** 3648.

$C_{14}H_{18}ON_2$ Trimethyl-4,6,6-*o*-tolyl-3-oxy-2-dihydropyrimidin (Anhydrodiaceton-*o*-tolylharnstoff), Bild., Eig., Anal. *W. Traube, M. Schall* **3** 3176.

$C_{14}H_{18}N_2S$ Trimethyl-4,6,6-phenyl-3-dihydropyrimidyl-2-methylsulfid, Bild., Eig., Anal. d. Jodhydrats *W. Traube, H. Lorenz* **3** 3158.

$C_{14}H_{19}ON$ N-Dimethyläthanolamin-dihydro-β-naphtoläther, Bild., Eig., Anal., Jodmethylat, Salze, Aufspalt. *L. Knorr* **1** 744, 748.

$C_{14}H_{21}O_2N$ N-Dimethylnaphtalanmorpholiniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Aufspalt. *L. Knorr* **1** 744, 748.

$C_{14}H_{21}O_3N$ N-Benzylpiperidiniumhydroxyd-essigsäure. — Jodid d. Aethylesters, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Fock) *E. Wedekind* **1** 515, 526.

$C_{14}H_{21}O_4Cl$ Verb. $C_{14}H_{21}O_4Cl$. — Aethylester (Condensationsprod. aus Carvon, Acetessigester u. HCl), Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. d. Keto- u. Enol-Form *P. Rabe* **1** 89.

$C_{14}H_{23}OBr$ Verb. $C_{14}H_{23}OBr$, Bild. aus Methyl-*cyclo*-hexanon u. Brom, Eig. *O. Wallach, Stockhardt* **3** 3340.

$C_{14}H_{23}O_4Br$ Brommaleïnsäure-diamylester, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* **3** 2864.

$C_{14}H_{30}O_2N_2$ N,N-Aethylendipiperidid-äthylendihydroxyd. — Dijodid, Bild., Eig. *O. Aschan* **1** 991.

$C_{14}H_{21}O_9B$ Borsäure-di-oxypropionacetal-diäthylester, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes *A. Wohl, C. Neuberg* **3** 3489.

14 IV

$C_{14}H_5O_2NCl_4$ Tetrachlor-phtalanil, Bild., Eig. *C. Gräbe, J. Buenzod* **2** 1994.

$C_{14}H_7O_2NCl_2$ Dichlor-3,4-phtalanil, Bild., Eig., Anal. *C. Gräbe, J. Buenzod* **2** 1994.

$C_{14}H_8ON_2Cl_2$ *o*-Dichlordibenzenylazoxim, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, C. Bloch* **2** 1981.

Di-*o*-chlorphenyl-furazan, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, C. Bloch* **2** 1985.

$C_{14}H_8O_2NCl$ Chlor-4-phtalanil, Bild., Eig., Anal. *C. Gräbe, J. Buenzod* **2** 1993.

$C_{14}H_8O_3N_2Cl_2$ *o,o'*-Dichlor-benzildioximhyperoxyd, Bild., Eig., Anal., Reduct. zum *o,o'*-Dichlorbenzil-*syn*-dioxim *A. Werner, C. Bloch* **2** 1982.

$C_{14}H_8O_6N_2S_2$ *p*-Nitrothiobenzoësäure-disulfid, Bild., Eig., Anal. *O. Kym* **3** 3536.

$C_{14}H_9ON_2Cl$ *o*-Chlorbenzenylazoxim, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, C. Bloch* **2** 1980.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$ *o,o'*-Dichlorbenzil-*anti*-dioxim, Bild., Eig., Anal., Diacetyl- u. Dipropionyl-Verb. *A. Werner, C. Bloch* **2** 1984.

o,o'-Dichlorbenzil-*syn*-dioxim, Bild., Eig., Anal., Diacetyl- u. Dipropionyl-Verb., Ueberf. ders. in Di-*o*-chlorphenyl-furazan *A. Werner, C. Bloch* **2** 1982.

$C_{14}H_{10}O_3NCl$ *m*-Chlorbenzoyl-benzhydroxamsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, W. Skiba* **2** 1658.

$C_{14}H_{10}O_3N_4S$ *m*-Nitrophenyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1085.

$C_{14}H_{11}ON_3S$ Diphenyl-1,4-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1084.

Phenyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{14}H_{19}ONCl$ γ-Chloracridin-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Anilin u. β-Naphtylamin *O. Fischer, K. Demeler* 1 1309.

$C_{14}H_{19}ON_2Cl_3$ Dichlor-2,2'-azoxy-4-toluol, Eig., Anal., Mol.-Gew. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 221.

$C_{14}H_{12}O_2NBr_3$ Tribrom-*p*-oxy-ω-anilino-xylylalkohol, Bild., Eig., Anal., Triacetylverb. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3027, vgl. *K. Auwers* 3 3001.

$C_{14}H_{12}O_7N_4S$ *m*-Nitro-*p*-tolyliden-*o*-nitro-*p*-sulfophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1289.

$C_{14}H_{12}N_3Br_3S$ *syn*-*p*-Tolyl-4-*symm.*-tribromphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_{14}H_{13}ON_2Cl$ Chlor-3-azoxy-4,4'-toluol, Bild. bei d. Einw. von HCl auf *p*-Nitrosotoluol, Eig., Anal., Mol.-Gew. *E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski* 1 219, 220.

o-Chlorbenzenyl-*o*-toluidoxim, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, C. Bloch* 2 1981.

$C_{14}H_{13}O_5N_3S$ *p*-Tolyliden-*o*-nitro-*p*-sulfophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1287.

$C_{14}H_{14}O_2NBr_3$ *p*-Diäthylamino-tribrom-β-methylcumarin, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, M. Schaal* 3 3696.

$C_{14}H_{14}O_3N_2S$ *p*-Tolyliden-*p*-sulfophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1286.

$C_{14}H_{14}O_5N_4S$ *p*-Nitrobenzol-azo-Dimethylanilin-*m*-sulfosäure, Bild., Eig. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1893 Anm.

$C_{14}H_{14}N_3ClS$ *p*-Tolyl-1-*p*-chlorphenyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{14}H_{15}ON_2Br$ α-Furyl-1-butanon-3-*p*-bromphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, F. Kaiser* 1 1321.

$C_{14}H_{15}ON_3S$ *syn*-Phenyl-4-*o*-anisidyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_{14}H_{15}O_3NS$ Benzolsulfonsäure-Methyl-*o*-anisidid, Bild., Eig., Anal. *E. Diepolder* 3 3518.

$C_{14}H_{15}O_3N_3S$ Dimethylanilin-azo-benzolsulfosäure, Bildungsgeschw. bei Ggw. verschiedener Säuren *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 356, 374.

$C_{14}H_{15}O_3N_3S_2$ α-Phenyl-dithio-di-*c*-methylketuretcarbonessigsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Fromm, E. Philippe* 1 839, 845.

$C_{14}H_{15}O_7NS_2$ Di-*o*-methoxybenzolsulfo-hydroxylamin, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1143.

$C_{14}H_{16}O_2N_2S$ Benzolsulfonyl-*asymm.*-äthyl-phenyl-hydrazin, Bild., Eig. *E. Bamberger* 2 1804.

$C_{14}H_{19}O_9NS_2$ Glucotropäolinsäure, Vork., Eig., Anal. von Salzen, Spalt., Constitut. *J. Gadamer* 2 2338.

$C_{11}H_{20}ON_2S$ Diaceton-*o*-tolylthioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Trimethyl-4,6,6-*o*-tolyl-3-oxy-2-dihydropyrimidin *W. Traube, M. Schall* 3 3176.

$C_{11}H_{22}O_4N_2S_3$ *symm.*-Phenyl-β-Diäthylsulfonpropyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2753.

$C_{11}H_{23}O_2NS$ *p*-Toluolsulfosäure-Propyl-*i*-butyl-amid, Bild., Eig., Anal., Spalt. *W. Marckwald* 3 3509.

$C_{11}H_{21}O_5NS_2$ γ-Dithioäthyl-valeriansäurepiperidid (Lävulinsäuredisulfonpiperidid), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2811.

$C_{11}H_{30}O_4N_2S_3$ β-Diamylsulfonpropyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2760.

$C_{11}H_{30}O_5N_2S_2$ β-Diamylsulfonpropyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2760.

14 V

$C_{14}H_9ON_3Cl_2S$ *p*-Chlorphenyl-1-*p*-chloranilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

Di-*p*-chlorphenyl-1,4-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{14}H_{10}ON_3ClS$ *m*-Chlorphenyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

o-Chlorphenyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

p-Chlorphenyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

Phenyl-4-*p*-chlorphenyl-1-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{14}H_{10}ON_3BrS$ *p*-Bromphenyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

Phenyl-4-bromphenyl-1-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

$C_{14}H_{19}O_9NS_2K$ Glucotropäolin s. $C_{14}H_{19}O_9NS_2$, Glucotropäolinsäure, K-Salz d. —

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{24}$ Humulen, Bezieh. d. Pappelölterpens zum — *F. Fichter, E. Katz* 3 3185.

Pappelölterpen, Vork., Eig., Anal., opt. Verh., Dampfdichte, Nitrosochlorid, Nitrolpiperidin, Nitrolbenzylamin, *i*-Nitrosoverb., Nitrosit, Nitrosat, Bezieh. zum Humulen *F. Fichter, E. Katz* 3 3183.

15 II

$C_{15}H_8O_3$ Anhydroindonresorcinäther, Bild. Eig., Anal., Acetylverb. *C. Liebermann* 1 923.

$C_{15}H_{10}O_2$ Flavon, Derivate d. — vgl. Sachregister.

$C_{15}H_{10}O_3$ Oxy-2-flavon, Bild. aus d. Aethyläther, Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 331.

$C_{15}H_{10}O_4$ Dioxy-1,3-flavon (Chrysin), Bild. aus Trimethoxy-2,4,6-*o*-benzoylacetophenon, Eig., Anal., Ueberf. in Tectochrysin *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2449.

Dioxy-2,4'-flavon, Bild. aus d. Methyl-4'-äthyl-2-äther, Eig., Anal., Diacetylprod., Diäthyläther *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1929.

Dioxy-3,2'-flavon, Bild., Eig., Anal., Diäthyläther, Diacetylverb. *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1033.

Dioxy-3,4'-flavon, Bild. aus d. Methyl-4'-äthyl-3-äther, Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 325.

$C_{15}H_{10}O_6$ Digitoflavon, Darst., Eig., Anal., Tribenzoyl- u. Triacetyl-Derivat, Tribenzolsulfonat, Spalt., Constitut. *F. Fleischer* 1 1184.

$C_{15}H_{11}N_3$ Aethenyl-(3)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Einw. von N_2O_3, Reduct. *St. v. Niementowski* 2 1476.

Methenyl-(β)-*o*-aminophenyl-m(resp.-p)-tolimidazol, Bild., Eig., Anal., Spalt. *St. v. Niementowski* 2 1483.

Methenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze *St. v. Niementowski* 2 1479.

$C_{15}H_{12}O$ Benzalacetophenon, Bezeichn. als »Chalkon«; Farb. d. isom. Oxy- — *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1923.

$C_{15}H_{12}O_2$ Oxy-3'-benzalacetophenon (Oxy-3'-chalkon), Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1924.

Oxy-4'-benzalacetophenon (Oxy-4'-chalkon), Bild., Eig., Anal., Acetyl- u. Aethyl-Verb. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1924.

$C_{15}H_{12}N_2$ β-Phenyl-*o*-amino-chinolin, Bild. aus α-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril, Eig., Anal. *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3399, 3402.

$C_{15}H_{13}N$ *ms*-Aethyl-acridin, Eig., Einw. von Formaldehyd *W. Königs* 3 3609.

$C_{15}H_{14}O$ Benzoyl-4-xylol-1,3, Bild., Eig., Verb. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1565.

Dimethyl-2,4-benzophenon, Darst. mittels $FeCl_3$, Eig., Anal. *N. Meissel* 2 2421.

$C_{15}H_{14}N_2$ Carbo-di-*p*-tolylimid, Addit. an Malonester, Acetessigester u. Acetylaceton *W. Traube, A. Eyme* 3 3178.

Cyan-dibenzylamin, Bild., Eig., Ueberf. in *asymm.* Dibenzylthioharnstoff *O. Wallach* 2 1813.

Methyl-6-phenyl-4-dihydro-3,4-chinazolin, Bildd., Eig., Anal., Salze *G. Hanschke* 2 2025, 2028.

$C_{15}H_{15}N$ Benzyliden-*v*-*m*-xylidin, Bild., Eig. *M. Busch* 1 1009.

$C_{15}H_{15}N_5$ Indazolyl-azo-dimethylanilin, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1775, 1784.

$C_{15}H_{16}O_6$ Benzyliden-bis-acetessigsäure. — Diäthylester,

Darst., Eig., Anal. d. Enol-Form *P. Rabe* 1 88; Erkenn. der 3 »Phenylcarbinolacetessigester« (B. 31, 605) als —; Bild., Eig., Anal. isom. —; Umwandl. in einand. *R. Schiff* 1 333.

$C_{15}H_{16}N_2$ Benzyliden-*o*-*m*-xylylhydrazin, Bild., Eig. *M. Busch* 1 1012.

$C_{15}H_{17}N_3$ α-Aethyl-β-phenyl-γ-benzyliden-triazan, Bild., Eig. *H. Voswinckel* 2 2489.

$C_{15}H_{18}O$ Benzalverb. d. Ketons $C_8H_{14}O$ (Trimethyl-2,3,3-*cyclo*-pentanons?), Bild., Eig., Anal. *W. A. Noyes* 2 2291.

$C_{15}H_{18}O_3$ Santonin, Bild. aus d. Oxim, Eig., Anal. — Oxim, Verh. gg. Al-Amalgam u. beim Schmelzen *E. Wedekind* 2 1413.

$C_{15}H_{18}N_2$ *symm.*-Diphenyl-trimethylendiamin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Formaldehyd *M. Scholtz* 2 2254.

$C_{15}H_{20}O_4$ Santonsäure. — Methylester, Bild., Eig., Verh. gg. Hydroxylamin. — α- u. β-Oxim d. Methylesters, Bild., Eig., Anal., Spalt. — Oxim d. Aethylesters, Bild., Eig. *E. Wedekind* 2 1411.

$C_{15}H_{20}O_{10}$ Trimethylen-disaccharin, Quantit. Abspalt. von Formaldehyd aus — *G. H. A. Clowes, B. Tollens* 3 2847.

$C_{15}H_{24}O_3$ Digitogenin, s. $C_{30}H_{48}O_6$.

15 III

$C_{15}H_8O_5N_2$ Indon-bi-cyanessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 917.

$C_{15}H_9O_3Cl$ Chlorindon-resorcinäther, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *C. Liebermann* 1 922.

$C_{15}H_9O_2N_3$ Anil d. Benzimidazol-*o*-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 1 1314.

$C_{15}H_9O_3Br$ Brom-morphenolmethyläther, Verh. gg. Essigsäureanhydrid *E. Vongerichten* 2 1524.

$C_{15}H_{10}O_2N_2$ α-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril, Ueberf. in β-Phenyl-α-amino-chinolin u. Benzoyl-anthranilsäure *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3399.

$C_{15}H_{11}ON_3$ Carbonyl-(β)-*o*-aminophenyl-*m*(resp. -*p*)-tolimidazol, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 2 1488.

$C_{15}H_{11}O_2N$ Phtal-*p*-toluid, Benzoylir. *G. Hanschke* 2 2022.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ β-*p*-Nitrophenyl-α-amino-chinolin, Bild. aus α-*p*-Nitrophenyl-*o*-acetamino-zimmtsäurenitril, Eig., Anal. *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3403.

α-*p*-Nitrophenyl-*o*-amino-zimmtsäurenitril. — Acetylverb., Ueberf. in β-*p*-Nitrophenyl-α-amino-chinolin *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3403.

$C_{15}H_{11}O_5N$ Analkolid d. Aethylamino-2-naphtochinon-1,4-malonsäure-3. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 919.

$C_{15}H_{11}N_2Cl$ Methyl-6-phenyl-4-chlor-2-chinazolin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-6-phenyl-4-dihydro-3,4-chinazolin *G. Hanschke* 2 2024.

$C_{15}H_{12}ON_2$ Methyl-6-phenyl-4-keto-2-dihydrochinazolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Benzoylverb., Ueberf. in Methyl-6-phenyl-4-chlor-2-chinazolin *G. Hanschke* **2** 2024.

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ Dimethylamino-oxy-phenoxazoncarbonsäure (Gallocyanin), Condensat. mit *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol, Constitut. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2158.

sym.-Diphenylharnstoff-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal. *E. Erdmann* **2** 2166.

$C_{15}H_{13}ON$ *ms*-Methylolmethyl-acridin, Bild., Eig, Anal. d. Chlorhydrats *W. Königs* **3** 3607.

$C_{15}H_{13}ON_3$ *a*-N-*p*-Tolyl-*a*-toluketotriazin, Bild., Eig, Anal., Salze, Reduct., Einw. von alkoh. KOH, NH_3 u. Anilin *M. Busch, L. Hartmann* **3** 2968.

$C_{15}H_{13}O_2N_3$ Zimmtaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* **2** 1814.

$C_{15}H_{13}O_4N$ N-Anisyl-anthranilsäure, Bild. aus *a*-*p*-Methoxyphenyl-*o*-nitro-zimmtsäurenitril u. Anthranilsäure, Eig., Anal. *R. Pschorr, O. Wolfes* **3** 3404.

Phenyl-anthranil-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. KOH, Monoäthylester *M. Henze* **3** 3059.

$C_{15}H_{13}N_2Br$ Methyl-6-phenyl-4-brom-2-dihydro-3,4-chinazolin, Bild., Eig., Anal. d. Bromhydrats, Ueberf. in Methyl-6-phenyl-4-keto-2-tetrahydrochinazolin u. Methyl-6-phenyl-4-dihydrochinazolin *G. Hanschke* **2** 2027.

$C_{15}H_{14}ON_2$ Methyl-6-phenyl-4-keto-2-tetrahydrochinazolin, Bildd., Eig., Anal., Salze *G. Hanschke* **2** 2026, 2028.

$C_{15}H_{14}OS_2$ Dithiokohlensäure-dibenzylester. — Phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, E. Lingenbrink* **3** 2621.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ *m*-Nitrobenzyliden-*v*-*m*-xylidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch* **1** 1010.

o-Nitrobenzyliden-*v*-*m*-xylidin, Bild., Eig. *M. Busch* **1** 1010.

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ *p*-Nitrobenzyl-*o*-formanisidin, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, C. Benker* **1** 1254.

Phenazin aus Dimethyl-4,4-diketo-1,2-pentamethylendicarbonsäure-3,5 u. *o*-Phenylendiamin. — Dimethylester, Bild., Eig. *W. Dieckmann* **2** 1934.

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ Diphenylcarbazid-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Diphenyl-diketo-tetrazin (Diphenylurazin), *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 15.

$C_{15}H_{14}N_2S$ Methyl-6-phenyl-4-thio-2-tetrahydrochinazolin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Brom *G. Hanschke* **2** 2027.

$C_{15}H_{15}ON$ Dimethyl-2,4-amino-2'-benzophenon (*o*-Aminophenyl-*m*-xylyl-keton) Darst., Eig., Anal., Salze, Benzoylverb., Condensat. mit Harnstoff, Reduct. zum Dimethyl-2,4-amino-2'-benzhydrol *A. Drawert* **1** 1259.

ms-Methyl-acridin-*N*-methylhydroxyd, Isomerisat. zu N,*ms*-Dimethyl-*ms*-(dihydro)acridol, elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3124.

o-Oxybenzyliden-v-m-xylidin, Bild., Eig. *M. Busch* 1 1010.

$C_{15}H_{15}ON_3$ *a*-N-*p*-Tolyl-dihydrotoluketotriazin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *M. Busch, L. Hartmann* 3 2969.

$C_{15}H_{15}OBr_3$ Dimethyl-2,6-methylol-1-tribrom-3,4,5(?)-naphtalin-äthyläther, Bild., Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2440.

$C_{15}H_{15}O_2N$ Carbanilsäureester d. *p*-Xylenols, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers* 1 19.

$C_{15}H_{15}O_2N_3$ *m*-Nitrobenzyliden-Aethyl-phenyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3061.

o-Nitrobenzyliden-Aethyl-phenyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3062.

p-Nitrobenzyliden-Aethyl-phenyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3061.

m Nitrobenzyliden-Methyl-*p*-tolyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3063.

o-Nitrobenzyliden-Methyl-*p*-tolyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3063.

p-Nitrobenzyliden-Methyl-*p*-tolyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3063.

m-Nitrobenzyliden-*v*-*m*-xylylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *M. Busch* 1 1012.

$C_{15}H_{15}O_6N$ *δ*-Phtaliminobutyl-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Ueberf. in *ε*-Amino-capronsäure *S. Gabriel, Th. A. Maass* 1 1269.

$C_{15}H_{16}ON_2$ Benzol-azo-*ps*-cumenol (*ps*-Cumochinon-phenylhydrazon), Verh. gg. NaOH *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3100.

o-Oxybenzyliden-Methyl-*p*-tolyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3063.

Phenol-azo-*ps*-cumol (Chinon-*ps*-cumylhydrazon), Eig. d. Chlorhydrats, Methylir. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3097.

$C_{15}H_{16}ON_4$ Carbamid d. *o*-Amino-azotoluols, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, L. Hartmann* 3 2970.

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ *o*-Nitrobenzyl-*v*-*m*-xylidin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *M. Busch* 1 1010.

$C_{15}H_{16}N_2S$ *asymm.* Dibenzyl-thioharnstoff, Bild., Eig. *O. Wallach* 2 1874.

symm. Di-*p*-tolyl-thioharnstoff, Bild. aus *p*-tolyldithiocarbamins. *p*-Toluidin *A. Hugershoff* 2 2247.

Di-*o*-tolyl-*i*-thiocarbamid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Constitut., Verh. gg. Alkalien, HgO u. $HgCl_2$ *A. Hugershoff* 3 3656.

Di-*p*-tolyl-*i*-thiocarbamid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *A. Hugershoff* 3 3657.

symm. Phenyl-*v*-*m*-Xylyl-Thioharnstoff. Bild., Eig., Anal. *M. Busch* 1 1011.

$C_{15}H_{17}ON$ Dimethyl-2,4-amino-2'-benzhydrol, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Harnstoff u. Rhodanwasserstoff *A. Drawert* **1** 1262.

$C_{15}H_{17}N_3S$ *syn*-Di-*o*-tolyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1085.

Di-*p*-tolyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* **1** 1084.

Phenyl-1-*as.*-*m*-xylyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* **1** 1084.

Phenyl-1-*v*-*m*-xylyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Anal. *M. Busch* **1** 1012.

syn-Phenyl-4-*as.*-*m*-xylyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* **1** 1085.

Phenyl-4-*v*-*m*-xylyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Anal. *M. Busch* **1** 1012.

syn-*o*-Tolyl-1-*p*-tolyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1085.

o-Tolyl-4-*p*-tolyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* **1** 1084.

$C_{15}H_{18}O_3N_2$ Dimethyl-phenyl-*p*-nitrobenzyl-ammoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* **1** 516.

$C_{15}H_{19}O_2N$ *i*-Butylbernsteinsäure-*p*-tolil, Bild., Eig., Anal. *Ed. Hjelt* **1** 529.

$C_{15}H_{20}O_3Br_2$ Dimethyl-2,5-*i*-butyroxy-4-dibrom-3,6-benzyläthyläther (Dibrom-*p*-*i*-butyroxy-*ps*-cumyläthyläther), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3328.

$C_{15}H_{21}O_3N$ *i*-Butylbernstein-*p*-tolilsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Butylbernsteinsäure-*p*-tolil *Edv. Hjelt* **1** 529.

$C_{15}H_{23}ON$ *i*-Nitroso-pappelölterpen, Bild., Eig., Anal., Ident. mit *i*-Nitroso-humulen *F. Fichter, E. Katz* **3** 3184.

$C_{15}H_{23}O_2N$ N-Dimethyläthanolamin-dihydro-β-naphtoläthermethylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Aufspalt. *L. Knorr* **1** 748.

$C_{15}H_{24}O_3N_2$ Pappelölterpen-nitrosit, Bild., Eig., Anal., Ident. mit Humulen-nitrosit *F. Fichter, E. Katz* **3** 3184.

$C_{15}H_{24}O_4N_2$ Pappelölterpen-nitrosat, Bild., Eig., Anal., Ident. mit Humulen-nitrosat *F. Fichter, E. Katz* **3** 3184.

15 IV

$C_{15}H_{10}ONBr$ Bromindon-anilid (von Meldola u. Hughes) Erkenn. als Anilino-3-brom-2-naphtochinon-1,4 *C. Liebermann, S. Schlossberg* **2** 2099.

$C_{15}H_{13}ON_3S$ *o*-Tolyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1085.

$C_{15}H_{17}O_4NS_2$ Aminoaceton-diphenylsulfon, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *Th. Posner, J. Fahrenhorst* **3** 2769.

$C_{15}H_{19}O_2NS_2$ Phtaliminoaceton-äthylmercaptol, Bild., Eig., Oxydat. zu Phtaliminosulfonal *Th. Posner* **1** 1243.

$C_{15}H_{19}O_6NS_2$ Phtaliminoaceton-diäthyldisulfon (Phtalimino-sulfonal), Bild., Eig., Anal., Spalt. *Th. Posner* **1** 1244.

$C_{15}H_{21}O_7NS_2$ Acetonylphtalaminsäure-diäthyldisulfon (Sulfonalphtalaminsäure), Bild., Eig., Ueberf. in Aminosulfonal *Th. Posner* **1** 1244.

$C_{15}H_{21}O_9NS_2$ Gluconasturtiinsäure, Vork., Eig., Anal. von Salzen, Constitut., Spalt. *J. Gadamer* **2** 2399.

$C_{15}H_{24}ONCl$ Pappelölterpen-nitrosochlorid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Piperidin u. Benzylamin, Ident. mit Humulennitrosochlorid *F. Fichter, E. Katz* **3** 3184.

$C_{15}H_{32}O_8N_2S_5$ Di-β-diäthylsulfonpropyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* **3** 2753.

15 V

$C_{15}H_{12}ON_3ClS$ *p*-Tolyl-1-*p*-chloranilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1084.

p-Tolyl-1-*p*-chlorphenyl-4-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1084.

$C_{15}H_{20}O_9NS_2K$ Gluconasturtiin, s. $C_{15}H_{21}O_9NS_2$, Gluconasturtiinsäure K-Salz d. —

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{18}$ α,α'-Dimethyl-dibenzyl, Bild. aus Aethylbenzol, Eig., Anal. *C. Moritz, R. Wolffenstein* **1** 434.

Dimethyl-2,2'-dibenzyl, Bild., Eig, Anal., Mol.-Gew. *C. Moritz, R. Wolffenstein* **2** 2531.

Dimethyl-3,3'-dibenzyl, Bild. bei d. Einw. von *K*-Persulfat auf *m*-Xylol, Eig., Anal. *C. Moritz, R. Wolffenstein* **2** 2532.

Dimethyl-4,4'-dibenzyl, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *C. Moritz, R. Wolffenstein* **2** 2532.

$C_{16}H_{26}$ Pentaäthyl-benzol, Ueberf. in Propionyl-pentaäthylbenzol u. Rückbild. aus letzt. *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1564.

$C_{16}H_{34}$ Hexadecan, Sdp. im Vacuum d. Kathodenlichts *F. Krafft* **2** 1629.

16 II

$C_{16}H_8O_4$ Anhydro-α-naphtochinonresorcin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Bezieh. zu d. von Friedländer u. Blumenfeld aus α-Naphtochinon u. Resorcin erhalt. Verb. $C_{16}H_{12}O_4$ *C. Liebermann* **1** 924.

$C_{16}H_{10}O_4$ Methylendioxy-flavon (von Friedländer u. Neudörfer), Erkenn. als Piperonal-cumaranon *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* **1** 316.

Piperonal-cumaranon, Bild., Eig., Anal. d. Aethoxy-3- u. Methoxy-3-Derivates *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* **1** 310, 313; Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. Methylendioxyflavon von Friedländer u. Neudörfer *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* **1** 316.

$C_{16}H_{11}N_3$ (β)-o-Chinolinbenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze *St. v. Niementowski* 2 1490.

$C_{16}H_{12}O_2$ o-Tolyl-3-*i*-cumarin, Bild., Eig., krystallograph. Untersuch., Verh. gg. KOH *F. Bethmann* 1 1109.

o-Xylal-phtalid, Bild., Eig., Anal., Einw. von KOH u. alkoh. NH_3 *F. Bethmann* 1 1104.

$C_{16}H_{12}O_3$ Methoxy-4'-benzalcumaranon (Anisal-cumaranon), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Na-Aethylat *F. Herstein, St. v. Kostanecki* 1 319.

Methoxy-3-flavon, Bild., Eig., Anal. *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 312.

$C_{16}H_{12}O_4$ Oxy-1-methoxy-3-flavon (Tectochrysin), Bild. aus synthet. Chrysin, Eig., Anal. *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2449.

Oxy-2'-piperonalacetophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 315.

Verb. $C_{16}H_{12}O_4$ (Oxy-3-naphtohydrochinon-1,4-resorcinäther?), Constitut., Bezieh. z. Anhydro-α-naphtochinonresorcin *C. Liebermann* 1 924.

$C_{16}H_{12}O_5$ Brasilein, Constitut. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 1028.

$C_{16}H_{12}O_6$ Kämpferid, Constitut. *F. Herstein, St. v. Kostanecki* 1 318; Isolir. aus Galangawurzel-Extract, Eig., Anal., Triacetylverb., Trimethyläther, Constitut. *G. Ciamician, P. Silber* 1 861.

$C_{16}H_{13}N$ Phenyl-β-naphtylamin, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

o-Tolyl-3-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Salze *F. Bethmann* 1 1113.

$C_{16}H_{13}N_3$ Aethenyl-(β)-o-aminophenyl-m (resp. -p)-tolimidazol, Bild., Eig., Anal., Acetat *St. v. Niementowski* 2 1483.

Aethenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze, Bromir., Methylir. *St. v. Niementowski* 2 1480.

α-Benzolazo-β-naphtylamin, Einw. von Phosgen u. Chlorkohlensäureester, Bild. aus d. Aethylurethan *M. Busch, L. Hartmann* 3 2971.

Methenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m (resp. -p)-tolimidazol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *St. v. Niementowski* 2 1484.

Propenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. *St. v. Niementowski* 2 1477.

$C_{16}H_{14}O$ Diphenyl-1,1-buten-1-on-3, Bild., Eig., Anal., Oxim *A. Klages, E. Fanto* 2 1435.

p-Toluyliden-acetophenon, Bild., Eig., Anal., Dibromid, Oxim, Phenylhydrazon *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2283.

$C_{16}H_{14}O_2$ Diphenacyl, Chlor- u. Jod-Substitutionsprodd., Rückbild. aus denselb. *C. Paal, H. Stern* 1 530, 532.

o-Methyl-stilben-o'-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Cu-Salz, Ueberf. in o-Methyl-dibenzyl-o'-carbonsäure, Einw. von Brom *F. Bethmann* 1 1108, 1111.

o-Tolyl-3-dihydro-*i*-cumarin, Bild., Eig., Anal. *F. Bethmann* **1** 1111.

o-Xylyl-phtalid, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (C. Täuber) *F. Bethmann* **1** 1107.

$C_{16}H_{14}O_3$ Benzal-pseonol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* **1** 311.

α-*o*-Methyl-desoxybenzoïn-*o'*-carbonsäure, Bild. aus *o*-Xylalphtalid, Eig., Anal., Cu-Salz, Verb. gg. $NH_2.OH$, Phenylhydrazin, Na-Amalgam. — Amid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Xylalphtalimidin *F. Bethmann* **1** 1104.

β-*o*-Methyl-desoxybenzoïn-*o'*-carbonsäure, Bild. aus *o*-Tolyl-3-*i*-cumarin, Eig., Anal., Ueberf. in *β*-*o*-Methyl-toluylenhydrat-*o'*-carbonsäure u. *o*-Tolyl-3-*i*-carbostyril *F. Bethmann* **1** 1110.

Oxy-2'-anisalacetophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Herstein, St. v. Kostanecki* **1** 318.

o-Toluylsäureanhydrid, Bild., Eig. *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1561.

m-Xylolphtaloylsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-2,4-amino-2'-benzophenon *A. Drawert* **1** 1259.

$C_{16}H_{14}O_5$ Brasilin, Constitut., Oxydat. zum Oxy-3-pheno-*γ*-pyronol *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* **1** 1024; vgl. auch *C. Schall* **1** 1045.

$C_{16}H_{14}N_2$ *γ*-Methyl-*α*-*o*-aminophenyl-chinolin (*o*-Flavanilin), Bild. aus *o*-Acetamino- u. *o*-Amino-Acetophenon, Eig., Anal., Acetylverb., Formylir. *R. Camps* **3** 3231.

Phenyl-naphtylendiamin-1,2, Condensat. mit Acetamino-4-naphtochinon-1,2 *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* **1** 939.

$C_{16}H_{15}N_3$ Phenyl-*μ*-cyan-azomethin-4-dimethylaminophenyl, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in eine Verb. $C_{14}H_{14}ON_2$ *P. Ehrlich, F. Sachs* **2** 2344.

$C_{16}H_{16}O$ Benzoyl-mesitylen, Verb. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1565; Spalt. dch. HCl u. HBr *M. Weiler* **2** 1911.

$C_{16}H_{16}O_2$ *o*-Methyl-dibenzyl-*o*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Bethmann* **1** 1103.

$C_{16}H_{16}O_2$ *α*-*o*-Methyl-toluylenhydrat-*o'*-carbonsäure, Bild. aus *o*-Xylal-phtalid bezw. *α*-*o*-Methyl-desoxybenzoïn-*o'*-carbonsäure, Eig., Ueberf. in *o*-Xylyl-phtalid u. *o*-Methyl-stilben-*o'*-carbonsäure *F. Bethmann* **1** 1106.

β-*o*-Methyl-toluylenhydrat-*o'*-carbonsäure, Bild. aus *o*-Tolyl-3-*i*-cumarin, bezw. *β*-*o*-Methyl-desoxybenzoïn-*o'*-carbonsäure, Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Methyl-stilben-*o'*-carbonsäure u. *o*-Tolyl-3-dihydro-*i*-cumarin *F. Bethmann* **1** 1111.

$C_{16}H_{16}N_2$ *p*-Tolalazin, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1286.

$C_{16}H_{16}N_4$ Basen $C_{16}H_{16}N_4$ (aus o-Phenylendiamin u. Formaldehyd), Constitut., Verh. d. krystallisirt. — gg. Reductionsmittel u. Jodalkyle *O. Fischer* **1** 245.

$C_{16}H_{16}S_2$ Diphenyl-2,2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* **2** 1386.

$C_{16}H_{17}N$ Allyl-benzyl-anilin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Einw. von CH_3J *E. Wedekind* **1** 521; Einw. von Brommethyl *ders.* **3** 3565.

$C_{16}H_{18}O_4$ Di-α-furyl-4,5-octandion-2,7, Bild., Eig., Anal., Diphenylhydrazon *C. Harries, F. Kaiser* **1** 1321.

$C_{16}H_{18}N_2$ N,N'-Diphenyl-hexahydropyrimidin, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* **2** 2256.

$C_{16}H_{20}O$ Methyl-1-*i*-propylphenyl-3-*cyclo*-hexenon-5, Ueberf. in Bis-Methyl-1-*i*-propylphenyl-3-*cyclo*-hexenon-5 *E. Knoevenagel, E. Reinecke* **1** 427.

$C_{16}H_{20}N_2$ *symm.* Dibenzyl-äthylendiamin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *L. Bleier* **2** 1829.

Tetramethyl-benzidin, Darst., Eig., Chlormethylat *J. Pinnow* **2** 1403, 1406; Bild. aus Dimethylanilinoxyd, Eig., Anal., Mol.-Gew. *E. Bamberger, F. Tschirner* **2** 1898.

$C_{16}H_{22}O_2$ Dipropionyl-durol, Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1563.

Triäthyl-1,3,5-diaceto-2,4-benzol, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck* **1** 1125; Bild., Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1564.

$C_{16}H_{23}N_3$ Dimethyl-6,6-phenyl-2-amino-*i*-butyl-4-dihydropyrimidin. — N-Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *W. Traube, R. Schwarz* **3** 3165, 3173.

$C_{16}H_{24}O_2$ Bis-Dimethyl-1,3-*cyclo*-hexenon-5, Bildd., Eig., Anal., Mol.-Gew., Einw. von Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Verh. gg. wasserentzieh. Mittel, Essigsäureanhydrid u. Phenyl-*i*-cyanat *E. Knoevenagel, E. Reinecke* **1** 421.

$C_{16}H_{24}O_4$ Säure $C_{16}H_{24}O_4$ (aus Mesityloxyd u. Na-Malonester, von A. Crossley), Erkenn. als Dimethyl-5,5-dihydroresorcin-1,3 *D. Vorländer* **1** 245.

$C_{16}H_{26}O_2$ Di-*tert.*-amyl-resorcin, Bild., Eig., Anal., Diacetylprod. *A. Gurewitsch* **2** 2426.

Tetramethyl-3,5,3',5'-diketo-1,1'-dihexahydrodiphenyl-3,3', Bild. aus Dimethyl-3,5-Δ^2-*cyclo*-hexenon, Eig., Anal., *p*-Bromphenylhydrazon *C. Harries, F. Kaiser* **1** 1322.

$C_{16}H_{32}O_2$ Palmitinsäure, Sieden d. wss. Lsg. d. Na-Salzes, Mol.-Gew. in Alkohol *F. Krafft* **2** 1587, 1595; Schmp. d. — u. d. Na-Salzes *ders.* **2** 1598; Bild., Eig., Anal. d. Eisen-, Aluminium- u. Chrom-Palmitats *ders.* **2** 1615; Sdp. im Vacuum d. Kathodenlichts *ders.* **2** 1625, 1628.

$C_{16}H_{35}N$ Hexadecylamin, Krystallisat. d. Chlorhydrats aus wss. Lsg. *F. Krafft* **2** 1600.

16 III

$C_{16}H_{11}O_2N$ α-Phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Z. Bild. d. — aus Brenztraubensäure u. Anilin + Benzaldehyd, bezw. Benzylidenanilin, Eig., Anal., Pt-Salz *K. Garzarolli-Thurnlackh* **2** 2274.

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ p-Nitrobenzol-azo-β-naphtol (β-Naphtochinon-p-nitrophenylhydrazon), Verh. gg. KOH *R. C. Farmer, A. Hantzsch* **3** 3101.

Verb. $C_{16}H_{11}O_3N_3$, Bild. aus d. Verb. $C_{16}H_{12}ON_2$ (aus Benzaldehydcyanhydrin), Eig., Anal. *S. Minovici* **2** 2208.

$C_{16}H_{11}O_5N_5$ Methyl-3(-5?)-p-nitrophenyl-5(-3?)-p-nitrobenzol-azo-4-isoxazol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* **3** 2648.

$C_{16}H_{12}ON_2$ Benzol-azo-β-naphtol (β-Naphtochinon-phenylhydrazon), Alkalisalze d. — *R. C. Farmer, A. Hantzsch* **3** 3100.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$ α-p-Methoxyphenyl-o-nitrozimmtsäurenitril, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-p-Methoxyphenyl-α-amino-chinolin u. N-Anisyl-anthranilsäure *R. Pschorr, O. Wolfes* **3** 3400.

$C_{16}H_{12}O_3N_4$ Methyl-3(-5?)-phenyl-5(-3?)-p-nitrobenzolazo-4-isoxazol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* **3** 2648.

$C_{16}H_{12}O_4Br_2$ Oxy-2'-piperonalacetophenon-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Piperonal-cumaranon *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* **1** 316.

$C_{16}H_{12}O_5N_6$ Methyl-3-p-nitrophenyl-1-p-nitrobenzolazo-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* **1** 204.

$C_{16}H_{12}O_6N_4$ p-Nitrobenzol-azo-p-nitrobenzoylaceton, Bild., Eig., Anal., Einw. von Hydroxylamin *C. Bülow* **3** 2644.

$C_{16}H_{12}NCl$ o-Tolyl-3-chlor-1-i-chinolin, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch., Ueberf. in o-Tolyl-3-i-chinolin *F. Bethmann* **1** 1112.

$C_{16}H_{12}N_2Br_2$ Brom-Aethenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-benzimidazol-tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* **2** 1481.

$C_{16}H_{13}ON$ o-Tolyl-3-i-carbostyril, Bild., Eig., Anal., Einw. von $POCl_3$ *F. Bethmann* **1** 1111.

o-Xylal-phtalimidin, Bild., Eig., Anal. *F. Bethmann* **1** 1105.

$C_{16}H_{13}ON_3$ Aethoxy-*D*-3(od.-2)-indophenazin, Bild., Eig., Anal. *L. Marchlewski, L. G. Radcliffe* **2** 1869.

Carbonyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(resp.-p)-tolimidazol, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* **2** 1489.

$C_{16}H_{13}O_2N$ β-p-Methoxyphenyl-α-carbostyril, Bild. aus β-p-Methoxyphenyl-α-amino-chinolin u. α-p-Methoxyphenyl-o-aminozimmtsäure, Eig., Anal. *R. Pschorr, O. Wolfes* **3** 3402.

Oximinolacton der α-o-Xylyl-phenyl-ketoxim-o-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Bethmann* **1** 1106.

$C_{16}H_{13}O_2N_5$ Methyl-3(-5?)-phenyl-5(-3?)-p-nitrobenzolazo-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* **3** 2646.

$C_{16}H_{13}O_2Cl$ Chlor-diphenacyl, Bild., Eig., Anal. von 2 isom. —, Reduct. dera. zu Diphenacyl, Eig., Anal. *C. Paal, H. Stern* 1 531.

$C_{16}H_{13}O_2Br$ *o*-Tolyl-3-brom-4-dihydro-*i*-cumarin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Tolyl-3-*i*-cumarin *F. Bellmann* 1 1109.

$C_{16}H_{13}O_2J$ Jod-diphenacyl, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, H. Stern* 1 533.

$C_{16}H_{13}O_3N$ *m*-Nitro-*p*-toluylidenacetophenon, Bild., Eig., Anal., Dibromid, Oxim, Phenylhydrazon *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2285.

$C_{16}H_{13}O_3N_5$ Methyl-3-phenyl-1-*p*-nitrobenzolazo-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal., Constitut. *C. Bülow* 1 209.

$C_{16}H_{13}O_4N_3$ *p*-Nitrobenzol-azo-benzoylaceton, Bild., Eig., Anal., K-Salz, Einw. von Methylamin, Anilin, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Hydroxylamin, Nitrir., Spalt. *C. Bülow* 3 2641.

$C_{16}H_{13}N_2Cl$ *m*-Xylyl-4-chlor-2-chinazolin, Bild., Eig., Anal. *A. Drawert* 1 1262.

$C_{16}H_{13}N_3Br_4$ Aethenyl-(*β*)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol-tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 2 1482.

$C_{16}H_{14}ON_2$ Aethyl-1-phenyl-3-phtalazon, Bild., Eig., Anal. *J. Gottlieb* 1 959.

Anhydrid d. Methyl-benzyl-ketonphenylhydrazon-*o*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Constitut. *J. Gottlieb* 1 966.

β-*p*-Methoxyphenyl-*α*-amino-chinolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von N_2O_3 *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3401.

m-Xylyl-4-chinazolon, Bild., Eig., Anal. Salze, Ueberf. in *m*-Xylyl-4-chlor-2-chinazolin *A. Drawert* 1 1261.

$C_{16}H_{14}ON_4$ Methyl-3-phenyl-1-benzolazo-4-pyrazolon-5, Bildd., Eig., Na-Salz u. Constitut. dess., Nitrir. *C. Bülow* 1 203.

$C_{16}H_{14}OBr_2$ *p*-Toluylidenacetophenon-dibromid, Bild., Eig., Anal., *V. Hanzlik, A. Bianchi* 2 2283.

$C_{16}H_{14}O_3Br_2$ Benzalpaeonol-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-3-flavon *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 312.

Oxy-2'-anisalacetophenon-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Anisal-cumaranon *F. Herstein, St. v. Kostanecki* 1 319.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ N,N'-Diphenyl-äthenylamidin-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, A. Eyme* 3 3178.

$C_{16}H_{14}O_4N_4$ *m,m'*-Dinitro-*p*-tolalazin, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1238.

$C_{16}H_{15}ON$ *ms*-Methylolāthyl-acridin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *W. Koenigs* 3 3609.

$C_{16}H_{15}O_2N$ *ms*-Dimethylolmethyl-acridin, Bild., Eig., Anal. *W. Koenigs* 3 3607.

$C_{16}H_{15}O_2N_3$ *o*-Amino-*m* (od. -*p*)-äthoxy-phenimesatin, Bild., Eig.,

Anal., Ueberf. in Aethoxy-indophenazin *L. Marchlewski, L. G. Radcliff* 2 1870.

$C_{16}H_{15}O_3N$ *α-p*-Methoxyphenyl-*o*-amino-zimmtsäure, Ueberf. in *β-p*-Methoxyphenyl-α-carbostyril *R. Pschorr, O. Wolfes* 3 3402.

$C_{16}H_{15}O_4N_5$ Acetessigsäure-azo-*p*-nitrobenzol-*β*-phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 1 209.

$C_{16}H_{15}N_2Br$ *m*-Xylyl-4-brom-2-dihydro-3,4-chinazolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in *m*-Xylyl-4-tetrahydro-keto-2-chinazolin *A. Drawert* 1 1265.

$C_{16}H_{16}ON_2$ *m*-Xylyl-4-tetrahydro-keto-2-chinazolin, Bildd., Eig., Anal., Salze *A. Drawert* 1 1263, 1265.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ *p*-Toluyliden-*m*-nitro-*m*-xylidin, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1287.

p-Toluyliden-*m*-nitro-*p*-xylidin, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1287.

$C_{16}H_{16}O_3N_4$ Acetylglyoxylsäure-*α,β*-diphenylhydrazon, Bild. u. Constitut. d. —, Unterscheid. von Benzolazoacetessigsäure-phenylhydrazon *C. Bülow* 1 201.

Benzolazoacetessigsäure-phenylhydrazon, Bild., Eig., Constitut., Unterscheid. vom *α,β*-Diphenylhydrazon d. Acetylglyoxylsäure, Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-benzolazo-4-pyrazolon-5. — Amid, Bild., Eig., Anal. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Trenn. von Methyl-3-phenyl-1-benzolazo-4-pyrazolon-5 u. Ueberf. in dass. *C. Bülow* 1 201, 206.

$C_{16}H_{16}O_4S_2$ Diphenyl-2,2-tetramethylen-1,3-disulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1387.

$C_{16}H_{16}N_2S$ *m*-Xylyl-4-tetrahydro-thio-2-chinazolin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Brom *A. Drawert* 1 1261.

$C_{16}H_{17}O_2N$ Carbanilsäureester d. *ps*-Cumenols, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers* 1 19.

Carbanilsäureester d. Mesitols, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers* 1 19.

Tetramethyl-2,4,4,*β*-dihydro-3,4-chinocumarin, Bild. u. Darst., Eig., Anal., Einw. von Brom *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3702; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3689.

$C_{16}H_{18}ON_2$ Anisol-azo-*ps*-cumol, Bild., Eig., Anal. *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3097.

$C_{16}H_{18}O_2N_4$ *m*-Nitrobenzol-azo-diäthylanilin, Bildungsgeschw. *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 367.

p-Nitrobenzol-azo-diäthylanilin, Bildungsgeschw. *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 369.

d-Erythrose-osazon, Bild., Eig., Anal. *O. Ruff* 3 3676.

l-Erythrose-osazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl* 3 3670.

$C_{16}H_{18}O_2S_2$ *o,o'*-Diäthoxy-phenyldisulfid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1148.

p,p'-Diäthoxy-phenyldisulfid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1149.

	p,p'-Dimethoxy-*m,m'*-tolyldisulfid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1149.
$C_{16}H_{18}O_2Hg$	o-Quecksilberdiphenetyl, Bild., Eig. Anal. *O. Dimroth* **1** 764.
$C_{16}H_{18}O_3N_2$	Hämatoporphyrin, Bild. d. zweibas. Hämatinsäure aus —. *W. Küster* **1** 679.
$C_{16}H_{19}N_3S$	*p*-Tolyl-1-*as.*-*m*-xylyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form *W. Marckwald* **1** 1084.
$C_{16}H_{20}ON_2$	Campher-methylenphenylhydrazon, Bild. desmotroper Formen d. —, Eig., Anal., Umwandl. *M. Betti* **2** 1995.
$C_{16}H_{20}ON_4$	*p,p'*-Tetramethyldiamino-azoxybenzol, Bild. bei d. Condensat. von Diphenylcarbinol mit *p*-Nitrodimethylanilin, Eig., Anal. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2151; Bild. bei d. Einw. von alkohol. KOH auf Nitroso-dimethylanilin *P. Ehrlich, F. Sachs* **2** 2343.
$C_{16}H_{23}ON$	Verb. $C_{16}H_{23}ON$ (?), Bild. aus Bis-Dimethyl-1,3-*cyclo*-hexenon-5 u. Hydroxylamin, Eig., Anal. *E. Knoevenagel, E. Reineke* **1** 423.
$C_{16}H_{24}N_4S$	Phenylhydrazon d. Diaceton-allyl-thioharnstoffs, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, H. Lorenz* **3** 3159.
$C_{16}H_{25}O_4Cl$	Verb. $C_{16}H_{25}O_4Cl$ (Condensationsprod. aus Carvon + Acetessigester + HCl) s. u. $C_{14}H_{21}O_4Cl$.
	16 IV
$C_{16}H_{10}O_2NBr$	Anilino-3-brom-2-naphtochinon-1,4, Bild. aus Brom-2-*α*-naphtochinon, Eig., Anal., Ident. d. Bromindon-anilids von Meldola u. Hughes mit —, Ueberf. in Oxy-3-brom-2-naphtochinon-1,4 *C. Liebermann, S. Schlossberg* **2** 2099.
$C_{16}H_{10}O_4N_2S$	Naphteurhodol-sulfosäure-7, Bild. aus Oxy-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7, Eig. *F. Gaess* **1** 240.
$C_{16}H_{11}ON_2Cl$	*p*-Chlorbenzol-azo-*β*-naphtol (*β*-Naphtochinon-*p*-chlorphenylhydrazon), Verh. gg. KOH *R. C. Farmer, A. Hantzsch* **3** 3101.
$C_{16}H_{11}ON_2Br$	Verb. $C_{16}H_{11}ON_2Br$, Bild. aus d. Verb. $C_{16}H_{12}ON_2$ (aus Benzaldehydcyanhydrin), Eig., Anal. *S. Minovici* **2** 2208.
$C_{16}H_{11}O_5NS$	Anilino-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7, Bild., Eig., Anal. d. Ba- u. Anilin-Salzes *F. Gaess* **1** 239.
$C_{16}H_{13}O_3NBr_2$	*m*-Nitro-*p*-toluyliden acetophenon-dibromid, Bild., Eig., Anal. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **2** 2285.
$C_{16}H_{14}O_2NBr_3$	Phenylurethan d. Dimethyl-2,5-oxy-4-dibrom-3,6-benzylbromids (*p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylbromids), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3309.
	Phenylurethan d. Dimethyl-3,5-oxy-4-dibrom-2,6-benzylbromids (*p*-Oxy-dibrom-mesitylbromids), Bild. Eig., Anal., Reduct., Einw. von Anilin *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3306.
	Tetramethyl-2,4,4,*β*-tribrom-5,8(?),*α*-dihydro-3,4-chinocumarin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Tetramethyl-2,4,4,*β*-dibrom-5,8(?)-dihydro-3,4-chinocumarilsäure

H. v. Pechmann, O. Schwarz 3 3703; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3690.

$C_{16}H_{15}ON_3S$ Phenyl-1-*as.*-*m*-xylidino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

Phenyl-1-*as.*-*m*-xylyl-4-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1084.

as.-*m*-Xylyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1085.

$C_{16}H_{15}O_2NBr_2$ Phenylurethan d. Trimethyl-2,4,6-dibrom-3,5-phenols (Dibrom-mesitols), Bild. aus d. Phenylurethan d. Dibrom-*p*-oxy-mesitylbromids u. aus Dibrom-mesitol *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3806.

$C_{16}H_{15}O_2NBr_4$ Tetramethyl-2,4,4,β-dibrom-5,8(?)-dihydro-3,4-chinocumarindibromid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Tetramethyl-2,4,4,β-dihydro-3,4-dibrom-5,8(?)-α-Brom-chinocumarin u. -Chinocumarilsäure *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3702; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3689.

$C_{16}H_{15}O_3NBr_2$ Phenylurethan-4 des Dimethyl-?,5-oxy-4-dibrom-2,6-benzylalkohols (*p*-Oxy-dibrom-mesitylalkohols). — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3808.

Tetramethyl-2,4,4,β-dibrom-5,8(?)-dihydro-3,4-chinocumarilsäure, Bild., Eig., Anal., Methylester *H. v. Pechmann, O. Schwarz* 3 3703; vgl. *H. v. Pechmann* 3 3690.

$C_{16}H_{16}ON_2S$ Propionyl-diphenyl-*i*-thiocarbamid, Bild., Eig., Anal. *A. Hugershoff* 3 3657.

$C_{16}H_{19}ON_3S$ Tetramethyldiamino-phenthiazoniumhydroxyd. — Chlorid (Methylenblau), Mol.-Gew. in Alkohol u. Wasser *F. Krafft* 2 1611. — Tannat, Bild., Eig. *ders.* 2 1617.

$C_{16}H_{19}O_3N_3S$ Diäthylanilin-azo-benzolsulfosäure, Bildungsgeschw. bei Ggw. versch. Säuren *H. Goldschmidt, E. Bürkle* 1 359, 375.

$C_{16}H_{19}O_7NS_2$ Di-*p*-äthoxybenzolsulfo-hydroxylamin, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1144.

$C_{16}H_{20}O_4N_2S_2$ *symm.* Di-*p*-toluolsulfo-äthylendiamin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Trimethylenbromid *C. C. Howard, W. Marckwald, W. Esch* 2 2041.

$C_{16}H_{32}O_2N_2J_3$ Dimethylanilinoxyd-sesquijodid, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1899.

$C_{16}H_{23}O_2NS$ Benzolsulfosäure-*n*-camphylamid, Verh. gg. Alkali *W. Marckwald* 3 3512.

$C_{16}H_{23}N_4SP$ *i*-Butylsulfophosphinsäure-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1581.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{10}N_4$ Indazolyl-azo-β-naphtol-anhydrid, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Bamberger* 2 1799.

$C_{17}H_{12}O_3$ Furfuralaceto-2-naphtol-1, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Einw. von Brom *D. Alperin, St. v. Kostanecki* 1 1039.

γ-Phenyl-β-benzyliden-α-oxo-butyrolacton, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Bruhns); Verh. gg. Brom, Alkalien, Salpetersäure; Oxydat. *E. Erlenmeyer jun.* 2 1450.

$C_{17}H_{12}O_5$ Methoxy-3-methylendioxy-flavon (von Friedländer u. Brüll), Erkenn. als Methoxy-3-piperonal-cumaranon *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 310.

Methoxy-3-piperonal-cumaranon, Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. »Methoxy-methylendioxy-flavon« von Friedländer u. Brüll, Verh. gg. Na-Aethylat *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 313.

$C_{17}H_{13}N$ Benzyliden-chinaldin, Bild. aus Benzyliden-dichinaldin *W. Koenigs* 3 3604.

$C_{17}H_{14}O$ Dibenzal-aceton, Bild. aus *o,o'*-Diphenyl-tetrahydro-γ-pyron-oxim *P. Petrenko-Kritschenko, S. Rosenzweig* 2 1747.

$C_{17}H_{14}O_2$ Verb. $C_{17}H_{14}O_2$ (von Leuckart), mögl. Ident. mit Dihydrotruxon *W. Manthey* 2 2476.

$C_{17}H_{14}O_3$ α-Aceto-β,β-diphenyl-acrylsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Diphenyl-1,1-buten-1-on-3. — Aethylester, Darst., Eig., Oxim, Einw. von Phenylhydrazin, Verseif. *A. Klages, E. Fanto* 2 1433, 1435.

Aethoxy-2-flavon, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. Na-Aethylat, Ueberf. in Oxy-2-flavon *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 330.

Thebenol, Constitut., Ueberf. in Methebenol u. Aethebenol *M. Freund, C. Holthof* 1 168, 185.

$C_{17}H_{14}O_4$ γ-Phenyl-β-benzyliden-γ-oxy-α-oxo-buttersäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *E. Erlenmeyer jun.* 2 1453.

$C_{17}H_{14}O_5$ Piperonal-paeonol, Bild., Eig., Anal., Na-Salz, Acetylverb. *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 312.

$C_{17}H_{15}N$ Benzyl-chinaldin, Einw. von Formaldehyd u. Chloral *W. Koenigs* 3 3606.

Benzyl-lepidin, Einw. von Formaldehyd *W. Koenigs* 3 3605.

$C_{17}H_{15}N_3$ Aethenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 2 1485.

$C_{17}H_{16}O_2$ Aethoxy-4'-benzalacetophenon(Aethoxy-4'-chalkon), Bild. aus Oxy-4'-benzalacetophenon, Eig. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1924.

o,o'-Diphenyl-tetrahydro-γ-pyron. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Spalt. *P. Petrenko-Kritschenko, S. Rosenzweig* 2 1747.

$C_{17}H_{16}O_3$ Aethoxy-2-flavanon, Bild., Eig., Anal., Bromir. *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 330.

2'-Oxy-2-äthoxy-benzalacetophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, Bednarski* 1 320.

$C_{17}H_{16}O_4$ Anisal-paeonol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 322.

	Oxy-2'-dimethoxy-4'6'-chalkon, Bild., Eig., Anal., Acetylprod. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2263.
$C_{17}H_{18}O$	Trimethyl-2,4,6-desoxybenzoin, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1564.
$C_{17}H_{20}N_4$	*i*-Propylglyoxal-phenylosazon, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* 1 1202.
$C_{17}H_{20}S_2$	Trimethylenmercaptan-dibenzyläther, Bild., Eig., Oxydat. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1373.
$C_{17}H_{21}N_3$	*p, p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-imin. — Chlorhydrat (Auramin), Constitut., Einw. von Anilin, u. Methylanilin *C. Graebe* 2 1681. — Tannat, Bild., Eig. *F. Krafft* 2 1617.
$C_{17}H_{22}N_2$	*symm.* Di-*o*-tolyl-trimethylendiamin, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 2 2255.

17 III

$C_{17}H_{10}O_{10}N_2$	Di-*o*-nitrobenzoyl-malonsäure. — Diäthylester, Einw. von Phenylhydrazin *A. Koenig, A. Reissert* 1 782.
$C_{17}H_{11}ON_3$	N-Phenyl-naphtoketotriazin, Bild. aus α-Benzolazo-β-naphtylamin u. Phosgen, Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *M. Busch, L. Hartmann* 3 2971.
$C_{17}H_{11}O_5N$	α-Naphtochinon-β-amino-5-salicylsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Fischer, F. Schaar-Rosenberg* 1 83.
$C_{17}H_{12}ON_4$	Indazolyl-azo-β-naphtol, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1775, 1783; Anhydroprod. aus — *ders.* 2 1797.
$C_{17}H_{12}O_2Br_2$	Verb. $C_{17}H_{12}O_2Br_2$ (von Leuckart), Erkenn. als Bromtruxon *W. Manthey* 2 2475.
$C_{17}H_{13}ON$	Phenylaldimid des α-Naphtol-aldehydes, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* 1 285.
	Phenylaldimid des β-Naphtol-α-aldehyds, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* 1 286.
$C_{17}H_{13}O_3N$	Benzylamino-2-naphtochinon-1,4, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, S. Schlossberg* 2 2102.
	γ-Methyl-β-benzoyl-α-oxy-chinolin, Bild. aus *o*-Aminoacetophenon u. Benzoylessigester *R. Camps* 3 3233.
$C_{17}H_{13}O_4Br$	Dimethoxy-1,3-benzal-brom-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2264.
$C_{17}H_{13}O_6N$	Analkolid d. Acetamino-3-β-naphtochinonmalonsäurediäthylesters, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 265.
$C_{17}H_{13}O_7N_3$	Verb. $C_{17}H_{13}O_7N_3$, Bild. aus d. Verb. $C_{17}H_{15}O_3N$ (aus Anisaldehyd-cyanhydrin), Eig., Anal. *S. Minovici* 22209.
$C_{17}H_{14}ON_2$	γ-Methyl-α-*o*-formaminophenyl-chinolin (Formyl-*o*(-*i*)-flavanilin), Bild. aus Flavanilin, Eig. *R. Camps* 3 3232.
$C_{17}H_{14}O_2N_2$	*o*-Anisol-azo-β-naphtol, Bild., Eig. *F. Reverdin, F. Eckhard* 3 2626.
$C_{17}H_{14}O_5Br_2$	Piperonalpaeonol-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-3-piperonalcumaranon *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 313.

$C_{17}H_{15}O_2N_3$ (β)-o-Brenztraubenaminophenyl-m (resp. -p)-tolimidazol, Bild., Eig., Anal., Einw. von Phenylhydrazin *St. v. Niementowski* 2 1471.

$C_{17}H_{15}O_3N$ Verb. $C_{17}H_{15}O_3N$, Bild. aus Anisaldehyd-cyanhydrin, Eig., Anal., Brom- u. Nitro-Derivat *S. Minovici* 2 2208.

$C_{17}H_{15}O_3Br$ Aethoxy-2-brom-flavanon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethoxy-2-flavon *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 330.

$C_{17}H_{16}O_4Br_2$ Oxy-2'-dimethoxy-4',6'-bromchalkondibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethoxy-1,3-benzalbromcumaranon *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2263.

$C_{17}H_{15}N_3S$ *syn*-Phenyl-1-α-naphtyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1086.

syn-Phenyl-1-β-naphtyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1086.

Phenyl-4-α-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn*- u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1087.

syn-Phenyl-4-β-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1087.

$C_{17}H_{16}O_2S_2$ Thiobenzoësäure-trimethylenester, Bild., Eig. *W. Autenrieth, K. Wolff* 2 1371.

$C_{17}H_{16}O_3N_2$ C-Aceto-N,N'-diphenyl-äthenylamidincarbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, A. Eyme* 3 3178.

$C_{17}H_{16}O_3N_4$ p-Nitrobenzol-azo-benzoylaceton-methylimid, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 3 2643.

$C_{17}H_{17}O_3N$ Benzalanilin-acetessigsäure. — Aethylester, Umwandl. d. bei 78°, 95° u. 104° schm. — in isom. Benzal-bis-acetessigester *R. Schiff* 1 333.

Morphothebain s. $C_{18}H_{19}O_3N$.

$C_{17}H_{18}ON_2$ Azoniumbase $C_{17}H_{18}ON_2$. — Chlorid, Bild. aus Dinitro-2,4-phenyl-pyridiniumchlorid u. Anilin, Eig., Constitut. *L. Spiegel* 3 2836.

$C_{17}H_{19}O_2N_3$ Aethylurethan d. o-Amino-azotoluols, Bildd., Eig., Anal., Mol.-Gew. *M. Busch, L. Hartmann* 3 2970.

$C_{17}H_{19}O_3N$ Morphin, Constitut. *L. Knorr* 1 747; N-freie Spaltungsprodd. d. —. V. Constitut. d. Morphols u. Morphenols *E. Vongerichten* 2 1521; alkalimetr. Bestimm. *H. M. Gordin* 3 2875.

$C_{17}H_{20}ON_2$ Phenyl-1-campho-3,4-oxy-5-pyrazol. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Jodmethylat u. Ueberf. dess. in Methyl-2-phenyl-1-campho-3,4-pyrazolon-5 *H. Wahl* 2 1990.

Phenyl-1-campho-4,5-oxy-3-pyrazol. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Jodmethylat u. Ueberf. dess. in Methyl-2-phenyl-1-campho-4,5-pyrazolon-3 *H. Wahl* 2 1989.

Phenyl-1-campho-3,4-pyrazolon-5, Bild, Eig., Anal., Benzoylir., Methylir. *H. Wahl* 2 1990.

Phenyl-1-campho-4,5-pyrazolon-3, Bild., Eig., Anal., Benzoylir., Methylir. *H. Wahl* **2** 1989.

p,p'-Tetramethyldiamino-benzophenon (Michler-sches Keton), Reduct. zum Hydrol *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2148.

$C_{17}H_{20}O_3N_2$ *d*-Erythrose-phenylbenzylhydrazon, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *O. Ruff* **3** 3675.

$C_{17}H_{20}O_3N_4$ *l*-Arabinose-phenylosazon, Opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3386.

Xylose-phenylosazon, Opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3386.

$C_{17}H_{20}O_4N_4$ Di-*o*-nitranilino-1,4-pentan, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz, P. Friemehlt* **1** 852.

$C_{17}H_{20}O_4S_2$ Trimethylendibenzylsulfon, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, K. Wolff* **2** 1374.

$C_{17}H_{20}N_2S$ Di-*v*-*m*-xylylthioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *M. Busch* **1** 1011.

$C_{17}H_{21}ON$ Methyl-allyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. — α-(γ-) u. β-Bromid, Bild., Eig. *E. Wedekind* **1** 525; Verss. z. Spalt. d. α-Verb. in d. opt. act. Componenten *ders.* **1** 723; Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Fock) *ders.* **3** 3561. — α (γ-) u. β-Chlorid, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Fock), Pt- u. Au-Salz, elektr. Leitfähigk., Spalt. *ders.* **3** 3563. — α-(γ-) u. β-Jodid, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Fock), *ders.* **1** 518, 522; Ueberf. in d. Chlorid u. Bromid *ders.* **3** 3566.

$C_{17}H_{21}O_3P$ *i*-Amylphosphinsäure-phenylester, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* **2** 1579.

$C_{17}H_{21}O_4N$ Cocaïn, Alkalimetr. Bestimm. *H. M. Gordin* **3** 2875.

$C_{17}H_{22}ON_2$ *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol (Michler'sches Hydrol), Darst., Eig., Condensat. mit Benzochinon, α-Naphtochinon, Naphtazarin, *p*-Nitrosophenol, *p*-Nitroso-dimethylanilin, Meldolablau, Muscarin u. Gallocyanin *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2148.

$C_{17}H_{23}O_3N$ Atropin, Alkalimetr. Bestimm. *H. M. Gordin* **3** 2875.

$C_{17}H_{24}ON_2$ Tetramethylbenzidin-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Ueberf. in Tetramethylbenzidin *J. Pinnow* **2** 1404.

17 IV

$C_{17}H_{12}O_3NBr$ Benzylamino-3-brom-2-naphtochinon-1,4, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, S. Schlossberg* **2** 2102.

$C_{17}H_{13}O_3N_3Cl$ *m'*-Chlor-*o*-anisol-azo-β-naphtol, Bild., Eig. *F. Reverdin, F. Eckhard* **3** 2626.

p-Chlor-*o*-anisol-azo-β-naphtol, Bild., Eig. *F. Reverdin, F. Eckhard* **3** 2626.

$C_{17}H_{14}O_3NBr$ Verb. $C_{17}H_{14}O_3NBr$, Bild. aus d. Verb. $C_{17}H_{13}O_3N$ (aus Anisaldehyd-cyanhydrin), Eig., Anal. *S. Minovici* **2** 2209.

$C_{17}H_{14}N_3BrS$ *syn*-α-Naphtyl-4-*p*-bromphenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1086.

β-Naphtyl-1-*p*-bromphenyl-4-thiosemicarbazid,

Bild., Eig. d. *syn-* u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1086.

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$ *l*-Arabinose-*p*-bromphenylosazon, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *C. Neuberg* 3 3386.

Xylose-*p*-bromphenylosazon, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *C. Neuberg* 3 3387.

$C_{17}H_{20}O_2N_2S$ Di-phenetyl-*i*-thiocarbamid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *A. Huyershoff* 3 3657.

$C_{17}H_{20}O_4N_2S_2$ N-Dibenzolsulfo-trimethylenäthylendiamin, Bild., Eig., Anal., Verseif. *L. Bleier* 2 1826.

$C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$ *symm.* Di-*p*-toluolsulfo-trimethylendiamin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Trimethylenbromid *C. C. Howard, W. Marckwald* 2 2038.

$C_{17}H_{35}ON_4P$ *i*-Amylphosphinsäure-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *F. Guichard* 2 1580.

$C_{17}H_{21}O_6NS_2$ γ-Dithioäthyl-valeriansäure-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2810.

$C_{17}H_{29}O_2NS$ Benzolsulfosäure-*i*-undecylamid, Verh. gg. Alkali *W. Marckwald* 3 3512.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{14}$ Phenyl-α-naphtyl-äthylen (?), Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 1 1297.

$C_{18}H_{22}$ α,α'-Diäthyl-dibenzyl, Bild., Eig., Anal. *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2533.

Pentamethyl-2,4,6,3',5'-diphenylmethan, Bild., Eig. *M. Weiler* 2 1911.

symm. Tetramethyl-dibenzyl, Bild.: aus Brommesitylen u. Mesitylbromid, Eig. *M. Weiler* 1 1058; aus Mesitylen dch. K-Persulfat, Eig., Anal. *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2532.

$C_{18}H_{28}$ Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{28}$, Bild. aus Colophoniumharz, bezw. Abiëtinsäure, Eig., Anal., Mol.-Gew. *G. Krämer, A. Spilker* 3 3614; vgl. *dies.* 3 2952.

18 II

$C_{18}H_{12}O_2$ Diphenyl-2,6-benzochinon-1,4, Bild., Eig., Anal., Reduct. *W. Borsche* 3 2938.

$C_{18}H_{14}O$ Anhydro-bis-β-hydrindon, Bild., Eig., Anal. *F. Heusler, H. Schieffer* 1 32.

$C_{18}H_{14}O_2$ Diphenyl-2,6-hydrochinon-1,4, Bild., Eig., Anal. *W. Borsche* 3 2939.

$C_{18}H_{14}O_5$ Aethoxy-3-piperonal-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 310.

$C_{18}H_{15}N$ β-Methyl-α,α'-diphenyl-pyridin, Bild., Eig., Anal., Salze *M. Scholtz* 2 1939.

$C_{18}H_{15}P$ Triphenylphosphin, Einw. von Monochloraceton, ω-Bromacetophenon u. Chlormethyl-*p*-tolyl-keton *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1568.

$C_{18}H_{16}O$ α-Methylcinnamyliden-acetophenon, Bild., Eig., Anal. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Methyl-α,α'-diphenyl-pyridin *M. Scholtz* 2 1938.

$C_{18}H_{16}O_3$ Methebenol, Bild. aus Methebeninmethin-methyljodid, Eig., Anal., Constitut. *M. Freund, C. Holthof* 1 170, 181.

$C_{18}H_{16}O_4$ Methoxy-4'-äthoxy-3-benzalcumaranon, Bild. aus d. Acetylverb. d. Anisalresacetophenonmonoäthylätherdibromids *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 323.

Methoxy-4'-äthoxy-2-flavon, Bild., Eig., Anal., Spalt., Verseif. *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1928.

Methoxy-4'-äthoxy-3-flavon, Bild., Eig., Anal., Trenn. von Methoxy-4'-äthoxy-3-benzalcumaranon, Spalt. deb. Na-Aethylat, Ueberf. in Dioxy-3,4'-flavon *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 323.

$C_{18}H_{16}O_6$ Oxy-2'-dimethoxy-4',6'-methylendioxy-3,4-chalkon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2267.

$C_{18}H_{16}O_2$ Hydrocinnamoin, Darst., Eig., Anal., Diacetat, Dibenzoat, Ueberf. in Phenyl-α-naphtyl-äthylen *J. Thiele* 1 1296.

$C_{18}H_{18}O_4$ Anisal-resacetophenonmonoäthyläther, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* 1 323.

Methoxy-4'-äthoxy-2-flavanon, Bild., Eig., Anal., Bromir. *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1927.

$C_{18}H_{18}O_5$ Trimethoxy-2,4,6-ω-benzoylacetophenon, Bild., Eig., Ueberf. in Chrysin, Einw. von Brom *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2448.

$C_{18}H_{18}O_{11}$ Ester $C_{18}H_{18}O_{11}$, Bild. bei d. Einw. von Na auf Malonester, Eig., Anal. *R. Willstätter* 1 1281.

$C_{18}H_{19}N_3$ Phenyl-μ-cyan-azomethin-4-diäthylaminophenyl, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Salzsäure u. alkob. KOH *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2345.

$C_{18}H_{20}O$ Mesitoyl-mesitylen, Bild., Eig., Anal., Spalt. *M. Weiler* 2 1910.

$C_{18}H_{22}N_2$ Diphenyl-bistrimethylendiimin, Bild., Eig. *M. Scholtz* 2 2252.

$C_{18}H_{28}O_{16}$ Oxycellulose $C_{18}H_{28}O_{16}$ (od. $C_{18}H_{30}O_{16}$), Darst. aus Holz, Eig., Anal., Constitut. *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2591.

$C_{18}H_{30}O_2$ Campheniloupinakon, Bild., Eig. *W. Jagelki* 2 1503.

Di-*tert.*-butyl-resorcin-monobutyläther, Bild., Eig., Anal., Verseif. *A. Gurewitsch* 2 2424.

$C_{18}H_{30}O_{16}$ Oxycellulose $C_{18}H_{30}O_{16}$ s. $C_{18}H_{28}O_{16}$.

$C_{18}H_{32}O_{16}$ Raffinose, Einw. von *p*-Nitrophenylhydrazin *E. Hyde* 2 1816.

$C_{18}H_{34}O_2$ Elaïdinsäure, Schmp. d. — u. d. Na-Salzes *F. Krafft* 2 1599; Sdp. im Vacuum d. Kathodenlichts *ders.* 2 1628.

Oelsäure, Sieden d. wss. Lsg. d. Na- u. K-Salzes, Mol.-Gew. d. Na-Salzes in Alkohol *F. Krafft* 2 1590, 1595; Schmp. d. — u. d. Na-Salzes *ders.* 2 1599; Bild., Eig., Anal. d. Fe-, Al- u. Rosanilin-Salzes *ders.* 2 1615, 1617.

$C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure, Sieden d. wss. Lsg. d. K-Salzes *F. Krafft* **2** 1592; Schmp. d. — u. d. Na-Salzes *ders.* **2** 1598.

18 III

$C_{18}H_{10}O_2N_2$ Triphendioxazin, Bild.: aus *o*-Aminophenol u. Nitrosobenzol, Eig., Anal. *M. Krause* **1** 126; aus N-Methylphenoxazin-*o*-chinon u. *o*-Aminophenol, Eig., Anal. *E. Diepolder* **3** 3525.

$C_{18}H_{11}O_3N$ Oxy-4(?)-naphtalsäureanilid, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Anselm, F. Zuckmayer* **3** 3291.

$C_{18}H_{12}O_3N_2$ Oxy-4(?)-naphtalsäureanhydrid-phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *F. Anselm, F. Zuckmayer* **3** 3294.

$C_{18}H_{12}O_4N_4$ Dinitro-6,8-N-phenyldihydrophenazin, Ueberf. in Diamino-6,8-N-phenylphenazoniumsalze *F. Kehrmann* **3** 2609.

$C_{18}H_{13}O_7N_4$ Nitro-2-Anilino-3-*m*-Nitro-*p*-oxy-anilino-6-Benzochinon-1,4, Bild., Eig. *F. Kehrmann, M. Idzkowska* **1** 1067.

$C_{18}H_{13}O_2N$ Diphenyl-2,6-nitroso-4-phenol, Bild., Eig., Anal., Benzoylverb., Reduct. *W. Borsche* **3** 2936.

$C_{18}H_{13}O_4N_3$ Nitro-2-anilino-oxy-chinonanilid-1,4, Bild., Eig. *F. Kehrmann, M. Idzkowska* **1** 1071.

Nitro-2-dianilino-3,6-benzochinon-1,4, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, M. Idzkowska* **1** 1067, 1072.

$C_{18}H_{13}O_6Br$ Dimethoxy-1,3-piperonalbromcumaranon, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* **2** 2268.

$C_{18}H_{14}O_6Br_2$ Oxy-2'-dimethoxy-4',6'-methylendioxy-3,4-dibromchalkon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethoxy-1,3-piperonal-bromcumaranon *St. v. Kostanecki, J. Tambor* **2** 2267.

$C_{18}H_{14}N_3Br$ *p*-Bromphenyl-azodiphenylamid, Bild. aus d. Oxyd *E. Bamberger, A. Stiegelmann* **3** 3560.

$C_{18}H_{15}ON$ Diphenyl-2,6-amino-4-oxy-1-benzol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Oxydat. *W. Borsche* **3** 2938.

$C_{18}H_{15}ON_3$ Phenyl-azodiphenylamidoxyd, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Stiegelmann* **3** 3559.

$C_{18}H_{16}ON_4$ Diamino-6,8-N-phenylphenazoniumhydroxyd. — Chlorid (*i*-Phenosafranin), Bild., Eig., Anal., Absorptionsspectrum, Pt-Salz. — Nitrat, Dichromat, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann* **3** 2609.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Dimethyl-naphtophenoxazimiumhydroxyd. — Chlorid (Meldolablau), Condensat. mit *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2157.

$C_{18}H_{16}O_3N_2$ Dimethyl-oxy-naphtophenoxazimiumhydroxyd. — Chlorid (Muscarin), Condensat. mit *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2158.

$C_{18}H_{16}O_5Br_2$ Piperonal-resacetophenonäthyläther-dibromid, Ueberf. in Aethoxy-3-piperonal-cumaranon *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* **1** 310.

$C_{18}H_{17}ON$ Methylol-benzyl-chinaldin, Bild., Eig., Anal. *W. Koenigs* **3** 3606.

Methylol-benzyl-lepidin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *W. Koenigs* 3 3605.

$C_{18}H_{17}O_2Br_5$ *p*-Oxy-*ps*-dibrom-cumyläther d. *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylbromids. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *ps*-Cumenoltribromid *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3325.

p-Oxy-dibrom-mesityläther d. *p*-Oxy-dibrom-mesitylbromids. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3325, 3330.

$C_{18}H_{17}O_3N$ *δ*-Phenoxybutyl-phtalimid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *δ*-Brombutyl-phtalimid *S. Gabriel, Th. A. Maass* 1 1268.

$C_{18}H_{17}O_4Br$ Methoxy-4'-äthoxy-2-bromflavanon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-4'-äthoxy-2-flavon *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1927.

$C_{18}H_{17}O_5Br$ Trimethoxy-2,4,6-brom-*ω*-benzoylacetophenon, Bild., Eig., Anal. *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2449 Anm.

$C_{18}H_{17}N_3S$ *syn-o*-Tolyl-1-*α*-naphtyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1086.

syn-o-Tolyl-4-*β*-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

syn-p-Tolyl-1-*α*-naphtyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1086.

syn-p-Tolyl-4-*α*-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

p-Tolyl-1-*β*-naphtyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. d. *syn-* u. *anti*-Form, Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1086.

syn-p-Tolyl-4-*β*-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

$C_{18}H_{17}N_3S_2$ Phenyl-Methyl-imino-thiazolin-Thio-benzyl-*ψ*-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Fromm, E. Philippe* 1 844, 846.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ C-Diaceto-N,N'-diphenyl-äthenylamidin, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, A. Eyme* 3 3178.

$C_{18}H_{18}O_2N_4$ Nitrophenyl-4'-*μ*-cyan-azomethin-4-diäthylamino-phenyl, Bild., Eig., Anal. *P. Ehrlich, F. Sachs* 2 2346.

$C_{18}H_{16}O_2Br_4$ *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumyläther d. Dibrom-*ps*-cumenols. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Na-Methylat *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3330.

Dioxy-2,2'-tetrabrom-4,4',6,6'-dimesitylather, Bild. aus Dibrom-*p*-oxy-mesitylalkohol u. Dibrom-*p*-acetoxy-mesitylbromid, Eig., Anal., Diacetylverb., Dimethyläther *K. Auwers, F. A. Traun* 3 3316.

$C_{18}H_{18}O_3Br_4$ *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumyloxyd. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3304.

p-Oxy-dibrom-*ps*-cumyläther d. *p*-Oxy-dibrom-*ps*-

cumylalkohols. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-*p*-oxy-*ps*-cumylalkohol-diacetat *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3331.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ N,N'-Di-*p*-tolyl-äthenylamidin-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, A. Eyme* **3** 3178.

$C_{18}H_{18}O_4Br_2$ Anisal-resacetophenonmonoäthyläther-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-4'-äthoxy-3-flavon *St. v. Kostanecki, F. W. Osius* **1** 323.

$C_{18}H_{19}ON_3$ Dimethyl-4,4-phenyl-1-keto-3-pyrrolidon-5-phenylhydrazon-3, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, K. Hock* **1** 1207.

$C_{18}H_{19}O_3N$ Morphothebaïn, Darst., Eig., Anal. von Salzen, Triacetylverb., Jodmethylat, Formel, Constitut. *M. Freund, C. Holthof* **1** 173, 188.

Thebenin, Constitut., Bild. aus Methebenin, Ueberf. in Prothebenin *M. Freund, C. Holthof* **1** 169, 180, 188.

$C_{18}H_{20}O_8N_6$ *p,p'*-Dinitro-glucosazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* **2** 1816.

$C_{18}H_{21}O_3N$ Codeïn, Constitut. *L. Knorr* **1** 742; Verh. gg. Na + Alkohol *E. Vongerichten* **1** 1050.

i-Codeïn, Bild. aus Dihydrothebaïn, Eig., Anal. *M. Freund, C. Holthof* **1** 178, 196.

β-Morphimethin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Jodmethylat *E. Vongerichten* **2** 2379.

$C_{18}H_{22}ON_2$ Methyl-2-phenyl-1-campho-3,4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal., physiolog. Wirk. *H. Wahl* **2** 1991.

Methyl-2-phenyl-1-campho-4,5-pyrazolon-3, Bild., Eig., Anal., physiolog. Wirk. *H. Wahl* **2** 1990.

$C_{18}H_{22}O_3N_4$ Rhamnose-phenylosazon, Opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3386.

$C_{18}H_{32}O_4N_2$ *d*-Arabinose-phenylbenzylhydrazon, Bild., Eig., Anal., Verwend. z. Trenn. d. Arabinose von Xylose, Glucose u. Galactose *O. Ruff, G. Ollendorff* **3** 3235.

l-Xylose-phenylbenzylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *O. Ruff, G. Ollendorff* **3** 3234.

$C_{18}H_{22}O_4N_4$ *d*-Galactose-phenylosazon, Opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3386.

d-Glucose-phenylosazon, Opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3386.

Sorbinose-phenylosazon, Opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3386.

$C_{18}H_{22}O_6N_2$ Dipiperino-chinon-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *J. Guinchard* **2** 1744.

$C_{18}H_{23}ON$ Aethyl-allyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Bildd. *E. Wedekind* **1** 513.

$C_{18}H_{23}O_4N$ Morphin-methylhydroxyd, Bild. von *β*-Morphimethin aus — *E. Vongerichten* **2** 2379.

$C_{18}H_{24}O_2N_2$ Phenyl-1-campho-3,4-oxy-5-pyrazol-methylhydroxyd-2. — Jodid, Benzoylverb. d. —. Bild., Eig., Ueberf. in Methyl-2-phenyl-1-campho-3,4-pyrazolon-5 *H. Wahl* **2** 1991.

Phenyl-1-campho-4,5-oxy-3-pyrazol-methylhydroxyd-2. — Jodid, Benzoylverb. d. —. Bild., Eig., Ueberf. in Methyl-2-phenyl-1-campho-4,5-pyrazolon-3 *H. Wahl* **2** 1989.

18 IV

$C_{18}H_{13}ON_3S$ α-Naphtyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1087.

β-Naphtyl-1-anilino-4-thiobiazolon, Bild., Eig., *W. Marckwald* **1** 1087.

Phenyl-1-α-naphtylamino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1086.

$C_{18}H_{14}ONBr_3$ p-Bromphenyl-azodiphenylamidoxyd, Bild., Eig., Anal., Reduct. *E. Bamberger, A. Stiegelmann* **3** 3560.

$C_{18}H_{17}O_2Br_4J$ p-Oxy-dibrom-*ps*-cumyläther d. p-Oxy-dibrom-*ps*-cumyljodids. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-*p*-oxy-*ps*-cumyljodid *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3326.

$C_{18}H_{17}O_5NS$ β-Benzylsulfonallyl-phtalaminsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* **3** 2764.

$C_{18}H_{30}ON_2S$ Propionyl-di-*o*-tolyl-*i*-thiocarbamid, Bild., Eig., Anal. *A. Hugershoff* **3** 3657.

Propionyl-di-*p*-tolyl-*i*-thiocarbamid, Bild., Eig., Anal. *A. Hugershoff* **3** 3657.

i-Valeryl-diphenyl-*i*-thiocarbamid, Bild., Eig., Anal. *A. Hugershoff* **3** 3658.

$C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$ *d*-Glucose-*p*-bromphenylosazon, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3387.

$C_{18}H_{22}ON_2S$ Phenyl-*p*-Kresoxybutyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *J. Schlinck* **1** 951.

$C_{18}H_{25}ON_2Br_3$ Oxy-4-tribrom-2,5,6-xylylendipiperidid-1,3, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, W. Hampe* **3** 3014; vgl. *K. Auwers* **3** 2991.

18 V

$C_{18}H_{12}ON_3BrS$ p-Bromphenyl-1-β-naphtylamino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1086.

p-Bromphenyl-1-β-naphtyl-4-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1086.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{16}$ Triphenylmethan, Bild. aus Benzol u. $CHCl_3$ in Ggw. von $FeCl_3$, Eig., Anal. *N. Meisel* **2** 2422; Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* **3** 2864.

19 II

$C_{19}H_{12}O_3$ Oxy-4'-α-naphtoflavon, Bild., Eig., Anal., Methyläther, Acetylverb. *E. Keller, St. v. Kostanecki* **1** 1036.

$C_{19}H_{14}O_6$ Phenyl-3-phen-diketo-1,5-heptamethylen-dicarbonsäure-2,4. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Dieckmann* **2** 2232.

$C_{19}H_{14}N_2$ γ-Anilino-acridin, Bild. d. Chlormethylats, Salze u. Anhydrid ders. *O. Fischer, K. Demeler* **1** 1310.

$C_{19}H_{14}N_4$ Dimethyl-2,4-indazolyl-azo-β-naphtol-anhydrid, Bild., Eig., Constitut. *E. Bamberger* **2** 1801.

$C_{19}H_{15}N$ Benzophenon-phenylimin, Darst. aus Benzophenon *C. Graebe* 2 1680; o-Derivate d. — *C. Graebe, F. Keller* 2 1683.

$C_{19}H_{15}N_3$ Amino-2-*μ*-*p*-Aminophenyl-acridin (Chrysanilin), Löslichk. in üüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

Benzoflavin (Diamino-3,6(?)-*ms*-phenyl-acridin), Bild., Eig. *R. Meyer, R. Gross* 2 2365.

$C_{19}H_{15}Cl$ Triphenyl-chlor-methan, Bild. aus Benzol u. CCl_4 in Ggw. von $FeCl_3$ *N. Meissel* 2 2422.

$C_{19}H_{16}O$ Triphenylcarbinol, Darst. aus Benzol u. CCl_4 oder $CHCl_3$ mittels $FeCl_3$. Eig., Anal. *N. Meissel* 2 2422.

$C_{19}H_{16}N_6$ *m*-Phenylendiamin-*m*-azo-*a*-phenylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 907.

$C_{19}H_{17}N_5$ *p*-III-Aminoformazylbenzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Salzsäure, Oxydat. *E. Wedekind* 2 1919.

$C_{19}H_{18}O_3$ Aethebenol, Bild. aus Aethebeninmethin-methyljodid u. aus Thebenol, Eig., Anal. *M. Freund, C. Holthof* 1 170, 184.

$C_{19}H_{18}O_4$ Diäthoxy-3,2'-benzalcumaranon, Bild., Eig. *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1032.

Diäthoxy-3,2'-flavon, Bild., Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in Dioxy-3,2'-flavon *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1032.

Diäthoxy-2,4'-flavon, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, S. Oderfeld* 2 1929.

$C_{19}H_{18}O_5$ Dimethoxy-3',4'-äthoxy-3-benzalcumaranon, Bild., Eig., Anal., Spalt. *St. v. Kostanecki, A. Różycki* 2 2258.

$C_{19}H_{20}O_3$ Benzal-chinacetophenondiäthyläther, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, R. Levy, J. Tambor* 1 329.

$C_{19}H_{20}O_4$ Aethoxy-2-benzalresacetophenonäthyläther, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1031.

Di-*β*,*β*'-*o*-methoxyphenyl-tetrahydro-*γ*-pyron, Bild. aus d. *α*,*α*'-Dicarbonsäure, Eig. *P. Petrenko-Kritschenko* 1 811. — Oxim, Bild., Eig., Anal. *P. Petrenko-Kritschenko, S. Rosenzweig* 2 1747.

Oxy-2'-diäthoxy-4',6'-chalkon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2265.

$C_{19}H_{20}O_5$ Oxy-2'-dimethoxy-3,4-äthoxy-4'-chalkon, Bild., Eig., Anal., Acetylprod. *St. v. Konstanecki, A. Różycki* 2 2257.

$C_{19}H_{20}O_6$ Verb. $C_{19}H_{20}O_6$, Bild. aus Kämpferid, Eig., Anal., Methoxylbestimm. *G. Ciamician, P. Silber* 1 863.

$C_{19}H_{21}N_5$ Base $C_{19}H_{21}N_5$ (Trianilinomethyl-hydrazin?), Bild. aus Thiocarbanilid u. Hydrazin, Eig., Anal., Salze, *m*-Nitrobenzylidenverb., Einw. von N_2O_3 u. Benzoylchlorid *M. Busch* 3 2816.

$C_{19}H_{22}O$ Triäthyl-2,4,6-benzophenon, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* 2 1565.

$C_{19}H_{22}N_2$ Desoxycinchonin, Einw. von Formaldehyd, Constitut. *W. Koenigs* 3 3601.

$C_{19}H_{24}O_3$ Toxigenon, Bild. aus Digitaligenin, krystallograph. Untersuch. (Groth) *H. Kiliani* 2 2199.

$C_{19}H_{26}N_2$ Di-*o*-toluidino-1,4-pentan, Bild., Eig., Anal., Pikrat *M. Scholtz, P. Friemehlt* **1** 851.

$C_{19}H_{28}O_2$ Abiëtinsäure, Bild. eines Kohlenwasserstoffs $C_{49}H_{68}$, bezw. $C_{18}H_{28}$ aus Colophoniumharz, bezw. — *G. Krämer, A. Spilker* **3** 2952, 3614.

$C_{19}H_{30}O$ Pentaäthyl-propionyl-benzol, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Phosphorsäure *A. Klages, G. Lickroth* **2** 1564.

19 III

$C_{19}H_{12}O_5N_2$ Diphtalimino-aceton, Bild., Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* **1** 1242, 1249.

ps-Diphtaliminoaceton, Bild., Eig., Anal., Constitut. *Th. Posner* **1** 1242, 1250.

$C_{19}H_{12}O_5N_4$ Phenyl-4-*m*-nitrophenyl-3-nitro-6-Δ^2-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2695.

Phenyl-4-*p*-nitrophenyl-3-nitro-6-Δ^2-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2694.

$C_{19}H_{13}ON$ Xanthon-phenylimin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Xanthion *C. Graebe, P. Röder* **2** 1689.

$C_{19}H_{13}ON_3$ N-Methyl-triphenazinoxazin, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Diepolder* **3** 3525.

$C_{19}H_{13}O_3N_3$ Diphenyl-3,4-nitro-6-Δ^2-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2691.

$C_{19}H_{13}O_7N_5$ *m*-Nitrobenzenylanilidoxim-dinitro-2,4-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2695.

p-Nitrobenzenylanilidoxim-dinitro-2,4-phenyläther, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2693.

$C_{19}H_{14}O_5N_4$ Benzenylanilidoxim-dinitro-2,4-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *A. Werner, Th. Herberger* **3** 2690.

$C_{19}H_{14}NCl$ *o*-Chlorbenzophenon-phenylimin, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe, F. Keller* **2** 1687.

$C_{19}H_{15}ON$ *o*-Oxybenzophenon-phenylimin, Bild., Eig., Anal., Acetylprod. u. Chlorhydrat dess. *C. Graebe, F. Keller* **2** 1684.

$C_{19}H_{15}O_2N$ Dioxy-2.4'-benzophenon-phenylimin, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Acetylverb. u. Chlorhydrat ders. *C. Graebe, F. Keller* **2** 1685.

$C_{19}H_{15}O_2N_3$ Benzophenon-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* **2** 1814.

m-Nitrobenzyliden-Diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* **3** 3062.

o-Nitrobenzyliden-Diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* **3** 3062.

p-Nitrobenzyliden-Diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* **3** 3062.

$C_{19}H_{15}O_3N$ Trioxy-2,3,4-benzophenon-phenylimin, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe, F. Keller* **2** 1686.

$C_{19}H_{16}ON_2$ *o*-Oxybenzyliden-Diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal *H. Labhardt, K. v. Zembrzuski* 3 3062.

$C_{19}H_{16}ON_4$ Dimethyl-2,4-indazoltriazolen-azo-β-naphtol, Bild., Eig., *E. Bamberger* 2 1796; Anhydroprod. aus —, *ders.* 2 1801.

$C_{19}H_{16}O_2N_4$ Phenyl-1-disazo-benzol-2-*p*-anisol-4, Bild., Eig., Anal. *M. Krause* 1 124.

$C_{19}H_{17}ON_5$ *p*-III-Amino-triphenyltetrazoliumhydroxyd. — Jodid d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 2 1919.

$C_{19}H_{17}O_2N_3$ Aethylurethan d. α-Benzolazo-β-naphtylamins, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. alkoh. KOH *M. Busch, L. Hartmann* 3 2972.

$C_{19}H_{17}O_4Br$ Diäthoxy-1,3-benzolbromcumaranon, Bild., Eig. Anal. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2266.

$C_{19}H_{19}O_2N$ Dimethylol-benzyl-chinaldin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *W. Koenigs* 3 3607.

$C_{19}H_{19}O_4Br_3$ Oxy-2'-diäthoxy-4',6'-bromchalkondibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Diäthoxy-1,3-benzalbromcumaranon *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 2266.

$C_{19}H_{20}O_3N_2$ C-Aceto-N,N'-di-*p*-tolyl-äthenylamidincarbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, A. Eyme* 3 3178.

$C_{19}H_{20}O_3Br_4$ *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumyläther d. *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylmethyläthers. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3326.

p-Oxy-dibrom-mesitylätherd. *p*-Oxy-dibrommesitylmethyläthers. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3326.

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ *cyclo*-Pentandiol-1,2-diphenylurethan, Bild., Eig., Anal. *W. Meiser* 2 2051.

$C_{19}H_{20}O_4Br_2$ Aethoxy-2-benzalresacetophenonäthyläther-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Einw. von alkoh. KOH *St. v. Kostanecki, R. v. Salis* 1 1031.

$C_{19}H_{20}O_5Br_2$ Oxy-2'-dimethoxy-3,4-äthoxy-4'-chalkondibromid. — Acetylprod., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethoxy-3',4'-äthoxy-3-benzalcumaranon *St. v. Kostanecki, A. Różycki* 2 2258.

$C_{19}H_{21}O_3N$ Methebenin, Bild. aus Thebaïn, Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Ueberf. in Thebenin, Jodhydrat, Diacetylprod., Ueberf. in Methebeninmethin-methyljodid *M. Freund, C. Holthof* 1 169, 179.

Thebaïn, Unters. üb. d. —. II. Abhandl. Thebenin u. seine Derivate, Einw. von alkoh. HCl, Ueberf. in Methebenin, Aethebenin, Prothebenin u. Morphothebaïn, Reduct. zu Dihydrothebaïn *M. Freund, C. Holthof* 1 168, 179; Constitut. u. Spalt. d. — *L. Knorr* 1 745.

$C_{19}H_{22}ON_2$ Cinchonin, Verh. gg. Formaldehyd, Constitut. *W. Koenigs* 3 3601.

$C_{19}H_{22}O_4N_2$ Di-*p*-tolyl-trimethylen-dicarbaminsäure. — Dichlorid, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* **2** 2256.

$C_{19}H_{22}O_4N_4$ Methylenglucose-osazon, Bild., Eig., Anal. *B. Tollens* **3** 2587.

$C_{19}H_{23}O_3N$ Dihydrothebaïn, Darst., Eig., Anal., Jodmethylat u. Ueberf. dess. in *i*-Dihydrothebaïn u. *i*-Codeïn *M. Freund, C. Holthof* **1** 175, 192.

i-Dihydrothebaïn, Bild., Eig., Anal. d. Jodhydrats, Jodmethylat *M. Freund, C. Holthof* **1** 177, 195.

Methylmorphimethin, Constitut. (Auffass. als *p*-Dihydrophenanthren-Derivat) *L. Knorr* **1** 746; Reduct. zu Hydromethylmorphimethin *E. Vongerichten* **1** 1047.

$C_{19}H_{23}O_4N$ Morphothebaïn-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *M. Freund, C. Holthof* **1** 173, 191.

$C_{19}H_{24}O_5N_2$ *d*-Glucose-phenylbenzylhydrazon, Schmp. *O. Ruff, G. Ollendorff* **3** 3236.

$C_{19}H_{24}N_4S$ Phenylhydrazon d. Diaceton-phenyl-thioharnstoffs, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, H. Lorenz* **3** 3158.

$C_{19}H_{25}O_3N$ Dihydromethylmorphimethin, Bild., Constitut., Verb. d. — u. seines Methylhydroxyds gg. Essigsäureanhydrid, Anal. d. Acetylverb., Jodmethylat ders. *E. Vongerichten* **1** 1047.

$C_{19}H_{25}O_4N$ *β*-Morphimethin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig. *E. Vongerichten* **2** 2380.

19 IV

$C_{19}H_{12}ONBr$ Bromindon-*β*-naphtylamid (von Meldola u. Hughes) Erkenn. als *β*-Naphtylamino-3-brom-2-naphtochinon-1,4 *C. Liebermann, S. Schlossberg* **2** 2101.

$C_{19}H_{12}ON_2S$ *p*-Tolyl-1-*β*-naphtylamino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1086.

p-Tolyl-1-*β*-naphtyl-4-imidobiazolonylmercaptan, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1086.

$C_{19}H_{18}O_4N_2S_2$ Dibenzolsulfonyl-*asymm.*-methylphenylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* **2** 1804.

$C_{19}H_{24}O_4N_2S_2$ Di-*p*-toluolsulfo-Aethylen-trimethylen-diimin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethylen-trimethylen-diimin *C. C. Howard, W. Marckwald, W. Esch* **2** 2041.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}$ *i*-Dinaphtyl, Bild. aus d. Binaphtochinon von Witt u. Dedichen, Eig. *C. Liebermann, S. Schlossberg* **1** 547.

$C_{20}H_{30}$ Biscarven, Bild., Eig., Anal. *C. Harries* **1** 1316; *C. Harries, F. Kaiser* **1** 1325.

20 II

$C_{20}H_{10}O_4$ Binaphtochinon (*β*,*β*-Dinaphtylchinon von Witt u. Dedichen), Bild. aus Dibrom-2,4-naphtol-1, Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Dinaphtyl, Ident. d. Naphtochinons-1,8 von Meldola u. Hughes u. d. Binaphtochinons von Staub

u. W. Smith mit — *C. Liebermann, S. Schlossberg* **1** 546; Ident. d. *peri*-Naphtochinons von Meldola u. Hughes mit —, Bild., Eig., Anal. d. Monoxims, Einw. von *o*-Phenylendiamin *R. Meldola* **1** 868.

$C_{20}H_{12}O_3$ Fluoran, Nitro- u. Amino-Derivate d. —, Bild. aus diazotirt. Amino- u. Diamino-— *R. Meyer, L. Friedland* **2** 2108.

$C_{20}H_{12}O_5$ Dioxy-3,6-fluoran (Fluorescein), Einw. von Phenylhydrazin, Bild. von —-Aethern aus d. Aethern d. Phenylhydrazids, Einw. von conc. Salzsäure *L. Gattermann* **1** 1133; Bild. aus Rhodamin, Eig. *R. Meyer, W. Sundmacher* **2** 2122; Constitut. d. Verb. $C_{20}H_{15}O_2N_3$ aus — u. NH_3 *R. Meyer, R. Gross* **2** 2365.

Verb. $C_{20}H_{12}O_5 + HCl$, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1135.

$C_{20}H_{13}N_3$ Benzenyl-(β)-*o*-aminophenyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze *St. v. Niementowski* **2** 1478.

$C_{20}H_{14}O_3$ Methoxy-4'-α-naphtoflavon, Bild., Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in Oxy-4'-α-naphtoflavon *E. Keller, St. v. Kostanecki* **1** 1035.

$C_{20}H_{14}O_4$ Phenolphtaleïn, Darst. eines Dinitro- u. Diamino-Prod., Phenylhydrazid, Bild. von Phenolphtaleïnäthern aus d. Aethern d. Phenylhydrazids *L. Gattermann* **1** 1131.

$C_{20}H_{16}O$ Triphenylvinylalkohol, Darst., Eig., Benzoylverb., Ueberf. in Phenylbenzoïn, Absorpt. elektr. Wellen, Widerleg. d. Auffass. d. Verb. als Triphenyläthanon *H. Bilte* **1** 650.

$C_{20}H_{16}O_2$ Phenylbenzoïn, Darst. aus Triphenylvinylalkohol, Eig., Reduct., Hydrazon u. *m*-Nitrobenzalazin *H. Bilte* **1** 655.

$C_{20}H_{16}O_3$ Anisalaceto-2-naphtol-1, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *E. Keller, St. v. Kostanecki* **1** 1035.

$C_{20}H_{16}N_2$ Anhydrid d. γ-Anilinoacridin-methylhydroxyds, Bild., Eig., Anal., Constitut., Spalt. *O. Fischer, K. Demeler* **1** 1311.

Dibenzyliden-*m*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, R. Gross* **2** 2366.

α-Phenyl-N-benzyl-benzimidazol (Benzaldehydin), Nitro- u. Amino-Derivate d. — *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 900.

$C_{20}H_{17}N$ *o*-Methylbenzophenon-phenylimin, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe, F. Keller* **2** 1687.

$C_{20}H_{17}N_3$ α-Phenyl-N-benzyl-*m*-(resp.-*p*)-aminobenzimidazol (Aminobenzaldehydin), Bild., Eig., Anal., Salze, Azofarbstoff mit Phenol *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 902.

$C_{20}H_{18}N_4$ α-*m*-Aminophenyl-N-*m*-aminobenzyl-benzimidazol (Diaminobenzaldehydin), Bild., Eig., Anal., Diacetylverb., Azofarbstoffe mit α-Naphtol u. *m*-Phenylendiamin *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 907.

$C_{20}H_{19}N$ Dibenzylanilin, Bild., Verh., Eig. *E. Wedekind*, **1** 512, 521; Ueberf. in α-Dinitrodibenzylanilin *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 913.

$C_{20}H_{19}N_5$ α-*m*-Aminophenyl-*N*-*m*-aminobenzyl-*m* (resp. -*p*)-amino-benzimidazol (Triamino-benzaldehydin), Bild., Eig., Anal., Salze, Triacetylverb., Azofarbstoffe mit α-Naphtol u. *m*-Phenylendiamin *J. Pinnow*, *F. Wiskott* 1 909.

$C_{20}H_{20}O_3$ Prothebenol, Bild. aus Prothebeninmethin-methyljodid u. Thebenin, Eig., Anal., Constitut. *M. Freund*, *C. Holthof* 1 171, 187.

$C_{20}H_{20}O_5$ Methoxy-3'-diäthoxy-3,4'-benzalcumaranon, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki*, *A. Różycki* 2 2260.

$C_{20}H_{22}O_4$ Methoxy-4-diäthoxy-2',5'-chalkon, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki*, *S. Oderfeld* 2 1927 Anm.

$C_{20}H_{22}O_5$ Oxy-2'-methoxy-3-diäthoxy-4,4'-chalkon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki*, *A. Różycki* 2 2259.

$C_{20}H_{26}O_2$ Toxigenon s. u. $C_{19}H_{24}O_3$.

$C_{20}H_{26}N_2$ α,β'-Dimethyl-N,N'-dibenzyl-piperazin, Bild., Eig., Anal. *A. Uedinck* 1 972.

$C_{20}H_{28}O_9$ Ciliansäure s. $C_{20}H_{30}O_{10}$.

$C_{20}H_{28}O_{13}$ Amygdalinsäure, Opt. Verh. d. — u. ihrer Salze *H. Schiff* 3 2702.

$C_{20}H_{30}O_2$ Dicarvelon, Darst. mittels Na- od. Al-Amalgam, Eig., Anal., Mol.-Gew., Phenylhydrazon, Reduct. zu Dicarvelol *C. Harries* 1 1316; *C. Harries*, *F. Kaiser* 1 1323.

$C_{20}H_{30}O_{10}$ Ciliansäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, Methylester, Mol.-Gew. *Lassar-Cohn* 1 684.

$C_{20}H_{30}N_2$ Dihydrodicamphenpyrazin, Bild., Eig. *P. Duden*, *W. Pritzkow* 2 1539.

$C_{20}H_{32}O_2$ Anhydrid des Ketopentenpinakons, Bild., Eig., Anal. *W. Meiser* 2 2054.

$C_{20}H_{32}O_8$ Digitsäure, Mol.-Gew. *A. Edinger* 1 341.

$C_{20}H_{34}O_2$ Bispulegon, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *C. Harries*, *G. Röder* 3 3367.

Dicarvelol, Bild., Eig., Anal., Dihydrobromid, Ueberf. in Biscarven *C. Harries* 1 1316; *C. Harries*, *F. Kaiser* 1 1324.

20 III

$C_{20}H_{10}O_3Cl_2$ Fluoresceinchlorid, Einw. auf Amino-5-salicylsäure *A. Fischer*, *F. Schaar-Rosenberg* 1 82; Einw. von KSH, Thiophenolen, Phenylhydrazin *L. Gattermann* 1 1127.

$C_{20}H_{10}O_7N_2$ Dinitro-2,7-fluoran, Ueberf. in Dinitro-2,7-hydrofluoransäure *R. Meyer*, *L. Friedland* 2 2111.

i-Dinitro-fluoran, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Meyer*, *L. Friedland* 2 2110.

$C_{20}H_{11}O_4N$ β,β-Dinaphtylchinon-monoxim, Bild., Eig., Anal. *R. Meldola* 1 868.

$C_{20}H_{11}O_5N$ Nitro-fluoran, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Meyer*, *L. Friedland* 2 2108.

$C_{20}H_{12}O_3S_2$ Thiofluorescein, Darst., Eig., Anal., Bild. von Aethern *L. Gattermann* 1 1127.

$C_{20}H_{12}O_7N_2$ Dinitro-2,7-hydrofluoransäure, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, L. Friedland* 2 2111.

$C_{20}H_{12}O_8N_2$ Dinitro-phenolphtalein, Bild., Eig., Anal., Reduct. *L. Gattermann* 1 1131.

$C_{20}H_{13}O_2N$ *o*-Acridyl-benzoësäure, Bild. aus d. Diamino-3,6-Verb., Eig., Anal. *R. Meyer, R. Gross* 2 2369.

$C_{20}H_{13}O_3N$ Amino-fluoran, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Fluoran *R. Meyer, L. Friedland* 2 2109.

$C_{20}H_{13}O_2N_3$ Phenanthrenchinon-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* 2 1815.

$C_{20}H_{13}O_5N$ Analkolid der *p*-Toluidino-2-naphtochinon-1,4-malonsäure-3, Bild., Eig., Anal. d. *p*-Toluids *C. Liebermann* 1 921.

$C_{20}H_{13}O_6N_5$ *α-m*-Nitrophenyl-N-*m*-nitrobenzyl-*m*-(resp. -*p*)-nitrobenzimidazol (Trinitrobenzaldehydin), Bild., Eig., Anal., Reduct. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 908.

$C_{20}H_{14}O_3N_2$ Diamino-3,6-fluoran (Rhodamin), Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylverb., Ueberf. in Fluorescein, Constitut. *R. Meyer, W. Sundmacher* 2 2120.

i-Diamino-fluoran, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Fluoran *R. Meyer, L. Friedland* 2 2110.

$C_{20}H_{14}O_4N_4$ *α-m*-Nitrophenyl-N-*m*-nitrobenzyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 905.

$C_{20}H_{15}O_2N_3$ Diamino-3,6-acridin-*ms*-phenyl-*o*-carbonsäure (Verb. $C_{20}H_{15}O_2N_3$), Bild. aus Fluorescein u. NH_3, Constitut. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Salze, Abbau zur *o*-Acridyl-benzoësäure *R. Meyer, R. Gross* 2 2365, 2367.

α-Phenyl-N-benzyl-*m*(resp. -*p*)-nitro-benzimidazol, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 900.

$C_{20}H_{15}O_3N_3$ Phenyl-3-benzyl-4-Δ^2-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2696.

$C_{20}H_{15}O_6N$ *p*-Toluidino-2-naphtochinon-1,4-malonsäure-3. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 920.

$C_{20}H_{16}O_3Br_2$ Anisalaceto-2-naphtol-1-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-4'-*α*-naphtoflavon *E. Keller, St. v. Kostanecki* 1 1035.

$C_{20}H_{16}O_4N_2$ Diamino-phenolphtalein, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* 1 1131.

$C_{20}H_{16}O_5N_4$ Benzenylbenzylamidoxim-dinitro-2,4-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *A. Werner, Th. Herberger* 3 2696.

Phenyl-*p*-Nitrobenzyl-*m*-nitrophenyl-Harnstoff, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, C. Benker* 1 1258.

$C_{20}H_{16}O_6N_4$ Bis-*p*-nitrobenzyl-*m*-nitranilin, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, C. Benker* 1 1256.

$C_{20}H_{16}N_2S_2$ *p*-Toluchinolin-*α*-disulfid, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 1 1306.

$C_{20}H_{17}ON$ *o*-Methoxybenzophenon-phenylimin, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe, F. Keller* 2 1687.

ms-Phenyl-acridinin-N-methylhydroxyd, Constitut. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch* **1** 595; Eig., elektr. Leitfähigk., Umwandl. in N-Methyl-*ms*-phenyl-*ms*-(dihydro)-acridol. — Chlorid, elektr. Leitfähigk. bei 0° *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3120.

N-Methyl-*ms*-phenyl-*ms*-(dihydro-)acridol, Auffass. d. Methyl-phenyl-acridiniumhydroxyds als — *A. Hantzsch* **1** 596; Bild. aus *ms*-Phenylacridin-N-methylhydroxyd, Eig., elektr. Leitfähigk.; Verh. gg. CO_2, CHN, Acetylchlorid, Phosphorchloride, Essigsäureanhydrid, Oxydations- u. Reductions-Mittel, Ueberf. in N-Methyl-*ms*-Phenylacridiniumsalze *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3120.

$C_{20}H_{17}O_4N$ Berberin, Versuche zur alkalimetr. Bestimm. *H. M. Gordin* **3** 2876.

$C_{20}H_{17}O_4N_3$ (α)-Dinitro-2,4-dibenzylanilin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. mit CrO_3 unt. Bild. von Dinitro-2,4-anilin *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 913.

$C_{20}H_{18}ON_2$ γ-Anilinoacridin-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in d. Anhydrid *O. Fischer, K. Demeler* **1** 1310.

Phenylbenzoïn-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *H. Biltz* **1** 656.

$C_{20}H_{18}O_2N_4$ Phenol-1-disazo-benzol-2-phenetol-4, Bild., Eig., Anal. *M. Krause* **1** 125.

$C_{20}H_{20}ON_2$ N-Methylchinolinoxyd, Bild., Constitut., Eig., Anal., Verh. gg. HCl, Pikrinsäure u. CHN *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3118.

$C_{20}H_{21}ON_3$ *p*-Triamino-diphenyl-*m*-tolyl-carbinol, Bild. u. Eigg. d. caprons., laurins. u. öls. — u. d. Tannate *F. Krafft* **2** 1617. — Chlorid (Rosanilin), Mol.-Gew. in Alkohol u. Wasser *ders.* **2** 1610.

$C_{20}H_{21}O_4N$ Papaverin, Einw. von Formaldehyd, Constitut. *W. Koenigs* **3** 3601, 3612.

$C_{20}H_{22}O_2N_2$ C-Diaceto-N,N'-di-*p*-tolyl-äthenylamidin, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, A. Eyme* **3** 3178.

$C_{20}H_{22}O_2Br_4$ Tetrabrom-4,4',6,6'-dimethoxy-2,2'-dimesityläther, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A Traun* **3** 3317.

$C_{20}H_{22}O_3Br_4$ *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumyläther d. *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumyläthyläthers. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von HBr *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3324.

p-Oxy-dibrom-mesityläther d. *p*-Oxy-dibrom-mesityläthyläthers. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von HBr, HJ. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3324, 3329.

$C_{20}H_{22}O_5Br_2$ Oxy-2'-methoxy-3-diäthoxy-4,4'-chalkondibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-3'-diäthoxy-3,4'-benzalcumaranon *St. v. Kostanecki, A. Rożycki* **2** 2260.

$C_{20}H_{23}O_3N$ Aethebenin, Bild. aus Thebaïn, Eig., Anal. von Salzen u. d. Diacetylverb., Ueberf. in Aethebeninmethin-methyljodid *M. Freund, C. Holthof* **1** 170, 182.

Methebeninmethin, Bild., Eig., Anal. d. Jodmethylats, Umwandl. dess. in Methebenol, Constitut. *M. Freund, C. Holthof* **1** 170, 181.

$C_{20}H_{24}ON_2$ Desoxyconchinin, Einw. von Formaldehyd, Constitut. *W. Koenigs* **3** 3601, 3610.

Methylol-desoxyconchonin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *W. Koenigs* **3** 3601, 3611.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ Conchinin, Verh. gg. Formaldehyd, Constitut. *W. Koenigs* **3** 3601.

$C_{20}H_{24}O_6N_2$ Azin d. Asarylaldehyds, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, F. Eggers* **1** 290.

$C_{20}H_{26}ON_2$ Di-*tert.*-butyl-chinon-monophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Gurewitsch* **2** 2427.

$C_{20}H_{27}O_4N$ Dihydrothebaïn-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Dihydrothebaïn *M. Freund, C. Holthof* **1** 177, 193.

i-Dihydrothebaïn-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Spalt. dch. Alkali *M. Freund, C. Holthof* **1** 177, 195.

β-Methylmorphimethin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig. *E. Vongerichten* **2** 2380.

$C_{20}H_{27}O_{11}N$ Amygdalin, Constitut., Darst. d. Amidoxims, opt. Verh., Schmp., Farbreact. mit Schwefelsäure *H. Schiff* **3** 2699.

$C_{20}H_{29}O_4N$ Dihydromethylmorphimethin-methylhydroxyd, Eig., Verh. beim Erhitzen u. gg. Essigsäureanhydrid. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *E. Vongerichten* **1** 1048.

$C_{20}H_{30}O_{12}N_2$ Amygdalinamidoxim, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *H. Schiff* **3** 2699.

$C_{20}H_{34}ON_2$ Pappelölterpen-nitrolpiperidin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Ident. mit Humulen-nitrolpiperidin *F. Fichter, E. Katz* **3** 3184.

$C_{20}H_{36}O_2Br_2$ Dicarvelol-dihydrobromid, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, F. Kaiser* **1** 1325.

20 IV

$C_{20}H_{13}O_2NBr$ *β*-Naphtylamino-3-brom-2-naphtochinon-1,4, Bild. aus Dibrom-2,3-naphtochinon-1,4, Eig., Anal., Ident. d. Bromindon-*β*-naphtylamids von Meldola u. Hughes mit — *C. Liebermann, S. Schlossberg* **2** 2101.

$C_{20}H_{17}ON_2Br_3$ Oxy-4-tribrom-2,5,6-xylylendianilid-1,3, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *K. Auwers, W. Hampe* **3** 3012; vgl. *K. Auwers* **3** 2991.

Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylendianilid-1,2, Bild., Eig., Anal., Aethyläther *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3026; vgl. *K. Auwers* **3** 3000.

$C_{20}H_{18}O_4N_2Cl_2$ Dipropionyl-*o,o'*-Dichlorbenzil-*anti*-dioxim, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, C. Bloch* **2** 1984.

Dipropionyl-*o,o'*-Dichlorbenzil-*syn*-dioxim, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, C. Bloch* **2** 1984.

$C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$ Dibenzolsulfonyl-*asymm.*-äthyl-phenyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* **2** 1804.

$C_{20}H_{26}O_4N_2S_2$ Di-*p*-toluolsulfo-bistrimethylenimin, Bild. aus *symm.* Di-*p*-toluolsulfo-trimethylendiamin u. Trimethylenbromid, Ueberf. in Bistrimethylenimin *C. C. Howard, W. Marckwald* **2** 2039.

$C_{20}H_{34}O_4N_2S_2$ *symm.* Phenyl-*β*-Diamylsulfonpropyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* **3** 2761.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{14}O$ Benzoylanthracen (Anthraphenon), Bild., Eig., Anal., Reduct. *Ed. Lippmann, F. Fleissner* **2** 2250.

$C_{21}H_{15}N_3$ Benzenyl-(*β*)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze *St. v. Niementowski* **2** 1482.

Benzylcarb-(*β*)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *St. v. Niementowski* **2** 1479.

$C_{21}H_{16}O_3$ Aethoxy-2'-*α*-naphtoflavon, Bild., Eig., Anal., Spalt. *D. Alperin, St. v. Kostanecki* **1** 1038.

$C_{21}H_{16}O_4$ Methylendinaphtoresorcin (Tetraoxy-dinaphtylmethan), Bild., Eig., Anal. d. Tetraacetats *R. Meyer, A. Conzetti* **2** 2107.

$C_{21}H_{16}N_2$ N-Methyl-*ms*-phenyl-*ms*-acridincyanid, Bild., Eig., Anal., elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* **3** 3125.

$C_{21}H_{17}N$ Dimethyl-2,7-*ms*-phenyl-acridin, Bild. aus Tolubenzoflavin, Eig., Anal., Darst. aus Benzoësäure u. Di-*p*-tolylamin, Salze, Jodmethylat *R. Meyer, R. Gross* **2** 2361.

$C_{21}H_{18}O_3$ Aethoxy-2'-benzalaceto-2-naphtol-1, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *D. Alperin, St. v. Kostanecki* **1** 1038.

$C_{21}H_{18}N_4$ *α*-N-*p*-Tolyl-C-phenylimino-tolutriazin, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Salze, Reduct. *M. Busch, L. Hartmann* **3** 2963.

$C_{21}H_{19}N_3$ Dimethyl-2,7-diamino-3,6(?)-*ms*-phenyl-acridin, (Tolubenzoflavin, Benzoflavin No. 6 B. F. O. von K. Oehler), Darst. aus d. Handelsprod., Eig., Anal., Salze, Synthesen, Constitut., Abbau zum Dimethyl-2,7-*ms*-phenyl-acridin *R. Meyer, R. Gross* **2** 2356.

$C_{21}H_{19}N_5$ Dimethylanilin-azo-*α*-Phenylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 904.

$C_{21}H_{20}O_8$ Di-*β,β'*-*o*-methoxyphenyl-tetrahydro-*γ*-pyron-*α,α'*-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Di-*β,β'*-*o*-methoxyphenyl-tetrahydro-*γ*-pyron *P. Petrenko-Kritschenko* **1** 810.

$C_{21}H_{20}N_4$ *α*-N-*p*-Tolyl-*C*-phenylimino-dihydrotolutriazin, Bild., Eig. *M. Busch, L. Hartmann* **3** 2966.

$C_{21}H_{21}N$ Tribenzylamin, Verb. gg. Alkyljodide *E. Wedekind* **1** 512.

$C_{21}H_{22}O_3$ Di-*o*-äthoxybenzal-aceton, Bild., Eig., Anal. *P. Petrenko-Kritschenko* **1** 811.

$C_{21}H_{24}O_4$ Di-β,β'-*o*-äthoxyphenyl-tetrahydro-γ-pyron, Bild. aus d. α,α'-Dicarbonsäure, Eig., Anal., Aufspalt. zu Di-*o*-äthoxybenzal-aceton *P. Petrenko-Kritschenko* 1 811. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Verbb. mit Alkohol, Essigsäure, Pyridin, Methylalkohol, Aceton, Chloroform; Chlorhydrat *P. Petrenko-Kritschenko, S. Rosenzweig* 2 1745.

$C_{21}H_{24}N_4$ Phenyl-tetradiaminoditolyl-methan, Bild. aus *m*-Tolylendiamin u. Benzaldehyd, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Tolubenzoflavin *R. Meyer, R. Gross* 2 2357.

$C_{21}H_{10}O_3$ Ricinolsäure-propylester, Löslichk. in flüss. SO_2 *P. Walden* 3 2864.

21 III

$C_{21}H_{11}O_2N_3$ Dioxy-toluphenanthrazin. — Diacetylverb., Bild. aus Diacetyl-morpholchinon, Eig., Oxydat. *E. Vongerichten* 2 1521.

$C_{21}H_{16}O_4N_4$ *p*-Tolyl-3-carbanilino-4-nitro-6-Δ^3-benzazoxazin-2,4, Bild., Eig., Anal. *A. Werner, Th. Herberger* 3 2692.

$C_{21}H_{17}ON_3$ (β)-*o*-Phenylacetaminophenyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 2 1478.

$C_{21}H_{17}N_3S$ *syn*-Di-α-naphtyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

syn-Di-β-naphtyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Marckwald* 1 1087.

syn-α-Naphtyl-1-β-naphtyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Einw. von Phosgen *W. Marckwald* 1 1087.

syn-α-Naphtyl-4-β-naphtyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig. *W. Markwald* 1 1087.

$C_{21}H_{18}O_3Br_2$ Aethoxy-2'-benzalaceto-2-naphtol-1-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethoxy-2'-α-naphtoflavon *D. Alperin, St. v. Kostanecki* 1 1038.

$C_{21}H_{19}O_4N_3$ Phenyl-*p*-Nitrobenzyl-*o*-anisyl-Harnstoff, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, C. Benker* 1 1257.

$C_{21}H_{19}NS_2$ Phenylimino-dithiokohlensäuredibenzylester, Bild., Eig., Anal., Spalt. *E. Fromm, M. Bloch* 2 2213.

$C_{21}H_{20}ON_4$ Carbanilino-*o*-aminoazotoluol, Bild. aus α-N-*p*-Tolyl-α-toluketotriazin, Eig. *M. Busch, L. Hartmann* 3 2971.

$C_{21}H_{20}N_2S_2$ Dithiokohlensäuredibenzylester-phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, E. Lingenbrinck* 3 2621.

$C_{21}H_{20}N_4S$ Thiocarbanilino-*o*-aminoazotoluol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α-N-*p*-Tolyl-C-phenylimino-tolutriazin *M. Busch, L. Hartmann* 3 2963.

$C_{21}H_{21}O_2P$ Acetonyl-triphenyl-phosphoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Umwandl. in Methyl-triphenyl-phosphorketobetaïn *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1568.

Methyl-triphenyl-phosphorketobetaïn, Bild., Eig., Anal., Constitut., Verh. gg. Säuren *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1569.

$C_{21}H_{21}O_4N$ Methylen-papaverin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *W. Königs* 3 3601, 3612.

$C_{21}H_{21}O_6N$ Hydrastin, Alkalimetr. Bestimm. *H. M. Gordin* 3 2875.

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ Strychnin, Umwandlungstemp. d. neutralen traubens. —; spec. Gew., opt. Verh., Löslichk. d. —-Racemats, *-d-* u. *-l-*Tartrats *A. Ladenburg, G. Doctor* 1 50; alkalimetr. Bestimm. *H. M. Gordin* 3 2875.

$C_{21}H_{25}O_3N$ Aethebenin-methin, Bild., Eig., Anal. d. Jodmethylats, Ueberf. dess. in Aethebenol *M. Freund, C. Holthof* 1 170, 184.

Prothebenin, Bild. aus Thebaïn u. Thebenin, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Prothebenin-methin-methyljodid *M. Freund, C. Holthof* 1 171, 185, 188.

$C_{21}H_{30}O_2N_2$ Methylol-desoxyconchinin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *W. Koenigs* 3 3601, 3610.

$C_{21}H_{27}O_4N$ Methebenin-methin-Methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Methebenol *M. Freund, C. Holthof* 1 169, 181.

21 IV

$C_{21}H_{31}O_2NS_2$ Phtaliminoaceton-amylmercaptol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2756.

$C_{21}H_{31}O_6NS_2$ Phtaliminoaceton-diamylsulfon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aminoaceton-diamylsulfon u. Diamylsulfonacetonphtalaminsäure *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2757.

$C_{31}H_{33}O_7NS_2$ Diamylsulfonacetonphtalaminsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Aminoaceton-diamylsulfon *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2758.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{14}$ Picen, Bild. aus α-Dinaphtostilben, Eig., Anal., Constitut., Bromir. *T. Hirn* 3 3341.

$C_{22}H_{16}$ α-Dinaphtostilben, Ueberf. in Picen *T. Hirn* 3 3341.

$C_{22}H_{30}$ Di-*tert.*-butyl-3,3'-benzyl, Bild., Eig., Anal. *C. Moritz, R. Wolffenstein* 2 2533.

22 II

$C_{22}H_{12}Br_2$ Dibrom-picen, Bild., Eig., Anal. *T. Hirn* 3 3342.

$C_{22}H_{20}N_4$ α-N-*p*-Tolyl-C-*p*-tolylimino-tolutriazin, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct. *M. Busch, L. Hartmann* 3 2967.

$C_{22}H_{22}N_4$ α-N-*p*-Tolyl-C-*p*-tolylimino-dihydrotolutriazin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, L. Hartmann* 3 2967.

$C_{22}H_{28}N_2$ Verb. $C_{22}H_{28}N_2$(?), Bild. aus Bis-Dimethyl-1,3-*cyclo*-hexenon-5 u. Phenylhydrazin, Eig., Anal. *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 424.

$C_{22}H_{30}O_3$ Digitaligenin, Ueberf. in Toxigenon *H. Kiliani* 2 2199.

$C_{22}H_{32}O_4$ Digitoxigenin, Einw. von Alkalien, Ueberf. in Dixgeninsäure *H. Kiliani* 2 2197.

$C_{22}H_{34}O_5$ Dixgeninsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *H. Kiliani* 2 2198.

$C_{22}H_{36}O$ Phenyl-pentadecyl-keton, Sdp. im Vacuum d. Kathodenlichts *F. Krafft* 2 1626.

$C_{22}H_{42}O_2$ Erucasäure, Sieden d. wss. Leg. d. Na- u. K-Salzes *F. Krafft* 2 1538, 1592; Schmp. d. — u. d. Na-Salzes *ders.* 2 1599.

Brassidinsäure, Schmp. d. — u. d. Na-Salzes *F. Krafft* 2 1599.

22 III

$C_{22}H_{15}ON_3$ Amino-3-naphtoprasindon, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, W. Aebi* 1 935.

$C_{22}H_{15}O_3N$ Phtal-*o*-benzo-*p*-tolnid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-5-amino-2-benzophenon *G. Hanschke* 2 2022.

$C_{22}H_{15}O_3N_3$ Nitro-N-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Nitrat, Bild. von 2 Isomeren, Eig. u. Reduct. ders. *F. Kehrmann, F. Filatoff* 3 2627.

$C_{22}H_{16}ON_2$ N-Phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Nitrat, Nitrir. *F. Kehrmann, F. Filatoff* 3 2627.

N-Phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild. aus d. Amino-7-Derivat *F. Kehrmann, M. Ravinson* 1 929.

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ Azin d. β-Naphtol-α-aldehyds, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, Th. v. Horlacher* 1 286.

$C_{22}H_{16}O_4N_6$ Methyl-3(-5?)-phenyl-5(-3?)-*p*-nitrophenyl-1-*p*-nitrobenzolazo-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 3 2649.

$C_{22}H_{16}O_9N_6$ N-Dinitro-2,4-phenylpyridiniumoxyd, Bild., Eig., Anal. *E. Vongerichten* 3 2572; Auffass. als Dinitro-2,4-phenyl-pyridiniumhydroxyd *L. Spiegel* 3 2835.

$C_{22}H_{17}ON_3$ Amino-6-N-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Rosindulin), Bild. eines 7., 8. u. 9. Isomeren d. — *F. Kehrmann, M. Ravinson* 1 927; *F. Kehrmann, F. Filatoff* 3 2627.

Amino-7-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (*i*-Rosindulin No. 7), Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Acetylverb. u. Salze ders., Entamidir, Einw. von NH_3 u. Anilin *F. Kehrmann, M. Ravinson* 1 928.

Amino-9-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid d. Acetylverb., Einw. von NH_3 u. Aminen *F. Kehrmann, W. Aebi* 1 932.

Amino-?-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (*i*-Rosindulin No. 8), Bild., Eig., Anal., Pt-Salz. — Dichromat, Nitrat, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, F. Filatoff* 3 2629.

Amino-?-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (*i*-Rosindulin No. 9), Bild., Eig., Anal., Constitut., Pt-Salz. — Dichromat, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, F. Filatoff* 3 2631.

$C_{22}H_{17}O_2N_5$ Methyl-3-diphenyl-1,5-*p*-nitrobenzolazo-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 3 2645.

Methyl-5-diphenyl-1,3-*p*-nitrobenzolazo-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 3 2645.

$C_{22}H_{18}ON_2$ α-Phenyl-2-o-xylyl-4-phtalazon, Bild., Eig., Anal. *F. Bethmann* **1** 1106.

Verb. $C_{22}H_{18}ON_2$, zur Bild. d. — aus Brenztraubensäure u. Anilin + Benzaldehyd, bezw. Benzylidenanilin *K. Garzarolli-Thurnlackh* **2** 2274.

$C_{22}H_{18}ON_4$ Diamino-3,7-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes. — Acetylverb.-7, Bild., Eig., Anal. d. Chlorids *F. Kehrmann, M. Ravinson* **1** 931.

Diamino-3,9-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Sulfat, Ueberf. in Amino-3-naphtoprasindon. — Acetylderivat-9, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrmann, W. Aebi* **1** 934.

$C_{22}H_{18}O_3N_4$ *p*-Nitrobenzol-azo-benzoylaceton-phenylimid, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* **3** 2643.

$C_{22}H_{19}O_4N$ Phenylimino-diphenyldiessigsäure, Bild., Eig., Anal. *M. Henze* **3** 3057.

$C_{22}H_{21}ON$ Dimethyl-2,7-*ms*-phenyl-acridin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild, Eig., Anal. *R. Meyer, R. Gross* **2** 2364.

$C_{22}H_{22}N_4S$ Thiocarbo-*p*-toluido-*o*-aminoazotoluol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α-N-*p*-Tolyl-C-*p*-tolylimino-tolutriazin *M. Busch, L. Hartmann* **3** 2966.

$C_{22}H_{23}O_3Br_5$ *p-i*-Butyroxy-dibrom-*ps*-cumyläther d. *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumylbromids, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3328.

p-i-Butyroxy-dibrom-mesitylätherd. *p*-Oxy-dibrom-mesitylbromids, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3329.

$C_{22}H_{23}O_7N$ Narcotin, z. Einw. von AgCl auf d. Jodmethylat *W. Roser* **3** 2974.

$C_{22}H_{25}O_6N$ Colchicin, Versuche zur alkalimetr. Bestimm. *H. M. Gordin* **3** 2876.

$C_{22}H_{27}O_3N$ Prothebeninmethin, Bild., Eig., Anal. d. Jodmethylats, Ueberf. dess. in Prothebenol *M. Freund, C. Holthof* **1** 171, 187.

$C_{22}H_{28}O_2N_2$ Dis-dimethylamino-dihydrocumaron, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, M. Schaal* **3** 2692; vgl. *H. v. Pechmann* **3** 3685.

$C_{22}H_{29}O_4N$ Aethebeninmethin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethebenol *M. Freund, C. Holthof* **1** 170, 184.

$C_{22}H_{32}ON_2$ Pappelölterpen-nitrolbenzylamin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Ident. mit Humulen-nitrolbenzylamin *F. Fichter, E. Katz* **3** 3184.

$C_{22}H_{36}O_2S_4$ Dimenthyldixanthogenat, Bild., Eig., Ueberf. in Menthen *L. Tschugaeff* **3** 3335.

22 IV

$C_{22}H_{14}O_4N_2S$ Rosindon-sulfosäure-7, Bild. aus Oxy-2-naphtochinon-1,4-sulfosäure-7, Eig. *F. Gaess* **1** 240.

$C_{22}H_{15}ON_3S$ α-Naphtyl-1-β-naphtylamino-4-thiobiazolon, Bild., Eig. *W. Marckwald* **1** 1087.

$C_{22}H_{20}O_2N_2Br_2$ Phenylurethan d. Oxy-4-dibrom-2,6-mesityl-aniline-1, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3307.

$C_{22}H_{21}ON_2Br_3$ Aethoxy-4-tribrom-3,5,6-xylylendianilid-1,2, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3027; vgl. *K. Auwers* **3** 3000.

Oxy-4-tribrom-3,5,6-xylylen-di-o-toluidid-1,2, Bild., Eig., Anal., Aethyläther *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* **3** 3025; vgl. *K. Auwers* **3** 3000.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{16}O_2$ α-Naphtochinon-2-diphenylmethan. Bild., Eig. Anal., Reduct. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2149.

$C_{23}H_{16}O_4$ Dioxy-5,6-naphtochinon-1,4-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2152.

$C_{23}H_{16}N_2$ γ-β-Naphtylamino-acridin, Bild. d. Chlormethylats, Salze u. Anhydrid ders. *O. Fischer, K. Demeler* **1** 1311.

$C_{23}H_{18}O_2$ Diphenyl-Dioxy-1,4-naphtyl-Methan (α-Hydronaphtochinon-2-diphenylmethan), Bild., Eig. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2150.

$C_{23}H_{18}O_4$ Diphenyl-Tetraoxy-1,4,5,6-naphtyl-Methan, Bild., Eig., Anal. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2152.

$C_{23}H_{24}O_8$ Di-β,β'-o-äthoxyphenyl-tetrahydro-γ-pyron-α,α'-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Di-β,β'-o-äthoxyphenyl-tetrahydro-γ-pyron *P. Petrenko-Kritschenko* **1** 811.

$C_{23}H_{25}N_3$ p,p'-Tetramethyldiamino-benzophenonphenylimin. — Chlorhydrat (Phenyl-auramin), Bild., Eig., Anal. *C. Graebe* **2** 1682.

$C_{23}H_{32}O_3$ Digitaligenin s. u. $C_{29}H_{30}O_3$.

23 III

$C_{23}H_{18}ON_2$ Methyl-3-phenyl-1-diphenylmethylen-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, E. Fanto* **2** 1435.

$C_{23}H_{25}O_2N_3$ p-Nitrosophenol-p,p'-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Constitut. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2153.

$C_{23}H_{26}ON_2$ p,p'-Tetramethyldiamino-triphenylcarbinol. — Chlorid (Malachitgrün), Bild. aus Dimethylanilinoxyd *E. Bamberger, F. Tschirner* **1** 346.

$C_{23}H_{27}ON_3$ Dimethyl-6,6-phenyl-2-benzoylaminoisobutyl-4-dihydropyrimidin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *W. Traube, R. Schwarz* **3** 3165, 3173.

$C_{23}H_{37}O_8N$ Narcotin-methylhydroxyd. — Jodid, z. Einw. von AgCl auf — *W. Roser* **3** 2974.

$C_{23}H_{28}O_3Br_4$ p-Oxy-dibrom-ps-cumyläther d. p-Oxy-dibrom-ps-

cumylamyläthers. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3327.

p-Oxy-dibrom-mesitylather d. *p*-Oxy-dibrom-mesitylamyläthers. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* 3 3327.

$C_{23}H_{30}ON_4$ Triaceton-dibenzamidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dimethyl 6,6-phenyl-2-benzoylaminoisobutyl-4-dihydropyrimidin *W. Traube, R. Schwarz* 3 3165, 3175.

$C_{23}H_{31}O_4N$ Prothebenin methin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Prothebenol *M. Freund, C. Holthof* 1 171, 187.

23 IV

$C_{23}H_{19}O_2NS_2$ Phtaliminoaceton-phenylmercaptol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2766.

$C_{23}H_{19}O_4NS_2$ Phtaliminoaceton-diphenylsulfon, Bild., Eig., Anal., Spalt. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2767.

$C_{23}H_{22}O_4N_2S_2$ Diphtaliminoaceton-äthylmercaptol, Bild., Eig., Oxydat. zu Diphtaliminosulfonal *Th. Posner* 1 1242, 1250.

$C_{23}H_{22}O_8N_2S_2$ Diphtalimino-sulfonal, Bild., Eig. *Th. Posner* 1 1242, 1250.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{50}$ Kohlenwasserstoff, $C_{24}H_{50}$ (?), Vork. im äther. Oel d. Pappelknospen, Eig., Anal. *F. Fichter, E. Katz* 3 3185.

24 II

$C_{24}H_{16}N_2$ Anhydrid d. γ-β-Naphtylaminoacridin-methylhydroxyds, Bild., Eig., Anal., Constitut. *O. Fischer, K. Demeler* 1 1311.

$C_{24}H_{20}N_4$ Tetraphenyltetrazon, Bild. aus Chinon u. α-Diphenylhydrazin *R. C. Farmer, A. Hantzsch* 3 3096.

$C_{24}H_{28}N_2$ *p*-Methyl-malachitgrünleukobase, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *V. Hanzlik, A. Bianchi* 1 1287.

$C_{24}H_{34}O_5$ Dehydrocholsäure, Bild. aus Cholalsäure *Lassar-Cohn* 1 683.

$C_{24}H_{34}O_8$ Biliansäure, Darst. aus Cholalsäure, Trenn. von *i*-Biliansäure mittels d. Ba-Salze, Eig., Ueberf. in Ciliansäure *Lassar-Cohn* 1 683.

i-Biliansäure, Bild. aus Cholalsäure, Trenn. von Biliansäure mittels d. Ba-Salze *Lassar-Cohn* 1 684.

$C_{24}H_{38}O_{21}$ I. Oxycellulose $C_{24}H_{38}O_{21}$ (od. $C_{24}H_{40}O_{21}$), Darst. aus Holz, Eig., Anal., Constitut. *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2591.

II. Oxycellulose $C_{24}H_{38}O_{21}$ (od. $C_{24}H_{40}O_{21}$), Darst. aus Baumwolle, Eig., Anal., Constitut. *O. v. Faber, B. Tollens* 3 2593.

$C_{24}H_{40}O_5$ Cholalsäure, Oxydat. zu Dehydrocholsäure, Biliansäure u. Ciliansäure *Lassar-Cohn* 1 683.

$C_{24}H_{40}O_{21}$ Oxycellulose $C_{24}H_{40}O_{21}$ s. $C_{24}H_{38}O_{21}$.

24 III

$C_{24}H_{10}O_{10}S$ Oxy-4(?)-naphtalanhydrid-sulfon(?), Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes *F. Anselm, F. Zuckmayer* **3** 3296.

$C_{24}H_{12}O_5Cl_2$ Bis-chlorindon-phloroglucin, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* **1** 266; Constitut., Bild., Eig., Anal. d. Triacetylverb. *ders.* **1** 922.

$C_{24}H_{14}O_2N_2$ α-Naphtalinindigo, Verh. gg. conc. Schwefelsäure *H. Wichelhaus* **1** 1237.

β-Naphtalinindigo, Darst. nach R. Blank, färber. Eigg., Einw. von conc. Schwefelsäure *H. Wichelhaus* **1** 1236.

$C_{24}H_{19}ON_3$ Dimethylamino-3-naphtoprasindon, Bild., Eig., Anal., Sulfat *F. Kehrmann, W. Aebi* **1** 937.

$C_{24}H_{20}ON_2$ γ-β-Naphtylaminoacridin-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in d. Anhydrid *O. Fischer, K. Demeler* **1** 1311.

$C_{24}H_{22}ON_4$ Amino-9-dimethylamino-3-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Salze d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethylamino-3-naphtoprasindon *F. Kehrmann, W. Aebi* **1** 936.

$C_{24}H_{22}O_6N_2$ Di-äthylanilino-chinondicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *J. Guinchard* **2** 1744.

$C_{24}H_{28}ON_2$ *p*-Methyl-malachitgrün, Bild., Eig. *V. Hanzlik, A. Bianchi* **1** 1288.

$C_{24}H_{28}O_4N_4$ Oxaminocarvoxim-diphenylcarbaminat, Bild. Eig., Anal. *C. Harries, F. Mayrhofer* **1** 1347.

$C_{24}H_{28}O_4Br_4$ *p*-*i*-Butyroxy-dibrom-*ps*-cumyläther d. *p*-Oxy-dibrom-*ps*-cumyläthyläthers, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3327.

p-*i*-Butyroxy-dibrom-mesityläther d. *p*-Oxy-dibrom-mesityläthyläthers, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, F. A. Traun, R. Welde* **3** 3328.

$C_{24}H_{30}O_2N_4$ Diphenyl-Dihydrocarvyldiamin-Diharnstoff, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, F. Mayrhofer* **1** 1351.

$C_{24}H_{30}O_{13}N_6$ *p,p'*-Dinitro-lactosazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* **2** 1816.

p,p'-Dinitro-maltosazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* **2** 1816.

$C_{24}H_{30}N_4S_2$ Diphenyl-Dihydrocarvyldiamin-Dithioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, F. Mayrhofer* **1** 1351.

$C_{24}H_{32}O_9N_4$ Lactobiose-phenylosazon, Opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3386.

Maltose-phenylosazon, Opt. Verh. *C. Neuberg* **3** 3386.

24 IV

$C_{24}H_{14}O_{11}N_2S_3$ β-Naphtalinindigo-trisulfosäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *H. Wichelhaus* **1** 1238.

$C_{24}H_{14}O_{14}N_2S_4$ β-Naphtalinindigo-tetrasulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes *H. Wichelhaus* **1** 1239.

$C_{24}H_{23}ON_2Br_3$ Aethoxy-4-tribrom-3,5,6-xylylen-di-o-toluidid-1,2, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, R. Frhr. v. Erggelet* 3 3026; vgl. *K. Auwers* 3 3000.

$C_{24}H_{28}O_2N_4S_2$ Oxaminocarvoxim-diphenylthiocarbaminat, Bild., Eig. *C. Harries, F. Mayrhofer* 1 1347.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{32}N_4$ *p*-Aminodimethylanilin-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig., Anal. *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2156.

25 III

$C_{25}H_{19}O_2N_3$ N-Methyl-N'-phenyl-triphenoxazinazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Constitut., Pt-Salz *E. Diepolder* 3 3526.

$C_{25}H_{30}ON_4$ *p*-Nitrosodimethylanilin-*p,p'*tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig. *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2155.

$C_{25}H_{31}ON_3$ Hexamethyl-pararosanilin. — Chlorid (Methylviolett), Mol.-Gew. in Alkohol u. Wasser *F. Krafft* 2 1610.

25 IV

$C_{25}H_{23}O_2NS_2$ Phtaliminoaceton-benzylmercaptol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2761.

$C_{25}H_{23}O_6NS_2$ Phtaliminoaceton-dibenzylsulfon, Bild., Eig., Anal., Spalt. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2762.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{20}O_4$ Verb. $C_{26}H_{20}O_4$, Bild. aus Benzoïn u. Resorcin, Eig., Anal., Constitut. *H. v. Liebig* 2 2334.

$C_{26}H_{30}N_2$ Triphenyl-N,2,3-dihydrochinoxalin, Verb. gg. alkoh. Salzsäure *F. Kehrmann, M. Woulfson* 1 1043.

$C_{26}H_{26}O_2$ Bis-Methyl-1-phenyl-3-*cyclo*-hexenon-5, Bildd., Eig., Anal., Einw. von Hydroxylamin u. Phenylhydrazin *E. Knoevenagel, E. Reinecke* 1 425.

$C_{26}H_{36}O$ Verb. $C_{26}H_{36}O$, Bild. bei d. Einw. von *p*-Toluidin auf *tert.* Butylxylyl-glyoxylsäure, Eig., Anal., Constitut. *A. Baur-Thurgau* 3 3648.

$C_{26}H_{42}O_7$ Digitosäure, Mol.-Gew. *A. Edinger* 1 341; Bild. aus Digitogensäure, Formel *H. Kiliani, A. Windaus* 2 2205.

$C_{26}H_{44}O$ Cholesterin, Vork. in Prodd. d. Rübenzucker-Fabricat. *Ed. O. v. Lippmann* 1 1210.

$C_{26}H_{44}O_6$ Hydrodigitosäure, Mol.-Gew. *A. Edinger* 1 341.

26 III

$C_{26}H_{16}ON_2$ Dinaphtoprasindon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Salze d. Acetoxy-N-phenyldinaphtazoniums *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* 1 946.

$C_{26}H_{16}O_5N_4$ Dinitro-6,11-N-phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Dinitro-6,11-flavindulin),

Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrmann, Z. Kikine* 3 2636.

$C_{26}H_{17}O_3N_3$ Nitro-6(od.-11)-N-phenylphenophenanthrazoniumhydroxyd. — Chlorid [Nitro-6(od.-11)-flavindulin], Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Reduct. — Dichromat, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, Z. Kikine* 3 2634.

$C_{26}H_{19}ON_2$ N-Phenyl-dinaphtazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* 1 943.

N-Phenyl-phenanthrophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Flavindulin), Nitro- u. Amino-Derivate *F. Kehrmann, Z. Kikine* 3 2633.

$C_{26}H_{19}O_2N_2$ Oxy-N-phenyl-*i*-dinaphtazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in Dinaphtoprasindon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* 1 945.

$C_{26}H_{18}O_4N_2$ Fluoresceïnphenylhydrazid, Bild., Eig., Anal., Dimethyl- u. Diäthyl-Aether, Einw. von conc. Salzsäure *L. Gattermann* 1 1133.

$C_{26}H_{19}ON_3$ Amino-N-phenyl-dinaphtazoniumhydroxyd, Bild. aus (Acet-)Amino-4-naphtochinon-1,2 u. Phenylen-*a*-naphtylendiamin, Eig., Ident. mit d. Naphtindulin von O. Fischer u. Hepp; Eig., Anal. von Salzen, Entamidir. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Salze, Verseif. *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* 1 939, 942.

Amino-N-phenyl-*i*-dinaphtazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in Oxy-N-phenyl-*i*-dinaphtazoniumsalze. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. von Salzen, Verseif. *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* 1 939, 944.

Amino-6(od.-11)-N-phenylphenophenanthrazoniumhydroxyd. — Bromid [Amino-6(od.-11)-flavindulin], Bild., Eig., Anal. — Dichromat, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, Z. Kikine* 3 2635.

Naphtindulin (von O. Fischer u. Hepp), Erkenn. als Amino-N-phenyldinaphtazoniumsalz *F. Kehrmann, W. F. Sutherst* 1 939.

$C_{26}H_{20}ON_2$ Azoniumbase $C_{26}H_{20}ON_2$, (aus Benzil u. Phenyl-*o*-phenylendiamin), Constitut. d. — u. ihrer Salze *A. Hantzsch* 1 597; Constitut. d. — u. ihrer Salze, Eig., Anal. d. Acetylverb. *F. Kehrmann, M. Woulfson* 1 1043; Constitut. d. — u. ihrer Salze, elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* 3 3128.

$C_{26}H_{20}ON_4$ Diamino-6,11-N-phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd. — Bromid (Diamino-6,11-flavindulin), Bild., Eig., Anal. — Dichromat, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, Z. Kikine* 3 2636.

Phenol-azo-benzaldehydin, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, F. Wiskott* 1 903.

$C_{26}H_{20}O_3N_2$ Phenolphtaleïnphenylhydrazid, Bild., Eig., Anal., Dimethyl- u. Diäthyl-Aether *L. Gattermann* **1** 1134.

$C_{26}H_{20}O_4N_6$ Benzyl-*p*,*p*'-dinitroosazon, Bild., Eig., Anal. *E. Hyde* **2** 1815.

$C_{26}H_{23}O_2P$ Tetraphenylphosphorketobetaïn, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Säuren *A. Michaelis, E. Köhler* **2** 1570.

Triphenyl-phenacyl-phosphoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Umwandl. in Tetraphenylphosphorketobetaïn *A. Michaelis, E. Köhler* **2** 1570.

$C_{26}H_{24}O_2N_6$ *m*-Nitrobenzylidenverb. d. Base $C_{19}H_{21}N_5$ (aus Thiocarbanilid u. Hydrazin), Bild., Eig., Anal. *M. Busch* **3** 2817.

$C_{26}H_{27}ON$ Verb. $C_{26}H_{27}ON$(?), Bild. aus Bis-Methyl-1-phenyl-3-*cyclo*-hexenon-5, Eig., Anal. *E. Knoevenagel, E. Reinecke* **1** 427.

26 IV

$C_{26}H_{16}O_2N_2Cl_2$ Fluoresceïnchlorid-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1133.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{56}$ Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{56}$(?), Vork. im Neroli-Oel, Eig., Anal. *E.* u. *H. Erdmann* **1** 1214.

27 II

$C_{27}H_{12}O_3$ Tribenzoylenbenzol, Z. Bild. von Triphenyl-trimesinsäure (bezw. Phenenyl-tribenzoësäure) aus — *Th. Lanser* **2** 2479.

$C_{27}H_{16}O_5$ Triphenyl-trimesinsäuremonoanhydrid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Triphenyltrimesinsäure *Th. Lanser* **2** 2478.

$C_{27}H_{18}O_6$ Phenenyltribenzoësäure, Auffass. als Triphenyl-trimesinsäure *Th. Lanser* **2** 2478.

Triphenyl-trimesinsäure, Auffass. d. Phenenyltribenzoësäure als —, Bild. aus Phenylpropiolsäure, bezw. ihrem Monoanhydrid, Eig., Anal., Mono- u. Sesqui-Anhydrid, Trimethyl- u. Triäthyl-Ester *Th. Lanser* **2** 2478.

$C_{27}H_{22}N_2$ Benzyliden-dichinaldin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Einw. von Benzaldehyd *W. Koenigs* **3** 3602.

Benzyliden-dilepidin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *W. Koenigs* **3** 3602.

$C_{27}H_{44}O_7$ Digitosäure s. $C_{26}H_{42}O_7$.

$C_{27}H_{46}O_{14}$ Digitonin s. $C_{54}H_{92}O_{28}$.

27 III

$C_{27}H_{20}O_4N_2$ Analkolid d. *p*-Toluidino-2-naphtochinon-1,4-malonsäure-*p*-toluids-3, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* **1** 921.

$C_{27}H_{21}O_3N_3$ Phenylbenzoïn-*m*-nitrobenzalazin, Bild., Eig., Anal. *H. Biltz* **1** 656.

$C_{27}H_{25}O_2P$ Triphenyl-*p*-tolacyl-phosphoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Umwandl. in Triphenyl-*p*-tolylphosphorketobetaïn *A. Michaelis, E. Köhler* **2** 1571.

Triphenyl-*p*-tolyl-phosphorketobetaïn, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Säuren *A. Michaelis, E. Köhler* 2 1572.

$C_{27}H_{20}O_2N_2$ α-Naphtochinon-*p*,*p*'-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zum Carbinol, Reduct. *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2150.

$C_{27}H_{26}O_3N_2$ *p*,*p*'-Tetramethyldiaminodiphenyl-α-naphtochinoncarbinol, Bild., Eig., Anal. d. $ZnCl_2$-Doppelsalzes *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2151.

$C_{27}H_{26}O_4N_2$ Dioxy-5,6-naphtochinon-1,4-*p*,*p*'-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2152.

$C_{27}H_{28}O_2N_2$ α-Hydronaphtochinon-*p*,*p*'-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig. *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2151.

$C_{27}H_{28}O_4N_2$ Tetraoxy-1,4,5,6-naphtyl-*p*,*p*'-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig. *R. Möhlau, V. Klopfer* 2 2153.

$C_{27}H_{13}O_3N$ Cevin, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (H. Traube), K- u. Na-Verb., Chlorhydrat, Jodmethylat, physiolog. Verh. (E. Falk) *M. Freund, H. P. Schwarz* 1 801.

27 IV

$C_{27}H_{50}O_9N_2S_5$ Di-β-diamylsulfonpropyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *Th. Posner, J. Fahrenhorst* 3 2760.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{18}O_2$ Dibenzoyl-anthracen, Bild., Eig., Anal. *Ed. Lippmann, F. Fleissner* 2 2249.

$C_{28}H_{20}N_4$ Anhydrid d. Amino-9-anilino-3-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyds. — Salze d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, W. Aebi* 1 938.

$C_{28}H_{12}O_9$ Oxydigitogensäure, Formel, Titrat. *H. Kiliani, A. Windaus* 2 2205.

$C_{28}H_{14}O_8$ Digitogensäure, Mol.-Gew. *A. Edinger* 1 341; Eig., Anal. von Salzen, Verh. beim Erhitzen *H. Kiliani, A. Windaus* 2 2203.

β-Digitogensäure, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *H. Kiliani, A. Windaus* 2 2205.

28 III

$C_{28}H_{22}ON_4$ Amino-7-anilino-3-N-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. d. Hydroxyds u. Chlorids *F. Kehrmann, M. Ravinson* 1 930.

Amino-9-anilino-3-N-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Salze d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Anhydrid $C_{28}H_{20}N_4$ *F. Kehrmann, W. Aebi* 1 937.

$C_{28}H_{22}O_2N_2$ Tetraphenyl-β,δ-diacipiperazin, Bild., Eig., Anal., Spalt. *M. Hense* 3 3058.

$C_{28}H_{22}O_4N_2$ Fluoresceïnphenylhydrazid-dimethyläther, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Fluoresceïn-dimethyläther *L. Gattermann* **1** 1134.

$C_{28}H_{24}O_3N_2$ Phenolphtaleïnphenylhydrazid-dimethyläther, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenolphtaleïn-dimethyläther *L. Gattermann* **1** 1134.

$C_{28}H_{47}O_9N$ Cevin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *M. Freund, H. P. Schwarz* **1** 804.

28 IV

$C_{28}H_{28}O_4N_2S_2$ *symm.* Dibenzyl-dibenzolsulfo-äthylendiamin, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Salzsäure *L. Bleier* **2** 1828.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{24}N_2$ Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal., Einw. von N_2O_3 *C. Häussermann, E. Bauer* **2** 1914.

α-Tetraphenyl-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal., Einw. von N_2O_3 *C. Häussermann, E. Bauer* **2** 1913.

β-Tetraphenyl-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal., Einw. von N_2O_3 *C. Häussermann, E. Bauer* **2** 1913.

$C_{30}H_{48}O_6$ Digitogenin, Mol.-Gew. d. — u. seiner Abbauprodd. *A. Edinger* **1** 341; Anal., Formeln, Acetylprod. *H. Kiliani, A. Windaus* **2** 2202.

$C_{30}H_{48}O_{25}$ Oxycellulose $C_{30}H_{48}O_{25}$ (od. $C_{30}H_{50}O_{26}$), Darst. aus Baumwolle, Eig., Anal., Constitut. *O. v. Faber, B. Tollens* **3** 2592.

$C_{30}H_{50}O_6$ Digitogenin s. $C_{30}H_{48}O_6$.

$C_{30}H_{50}O_{26}$ Oxycellulose $C_{30}H_{50}O_{26}$ s. $C_{30}H_{48}O_{25}$.

30 III

$C_{30}H_{23}O_2N_3$ Nitro-*α*-tetraphenylphenylendiamin, Bild., Eig., Anal. *C. Häussermann, E. Bauer* **2** 1913.

Nitro-*β*-tetraphenylphenylendiamin, Bild., Eig., Anal. *C. Häussermann, E. Bauer* **2** 1914.

$C_{30}H_{26}O_4N_2$ Fluoresceïnphenylhydrazid-diäthyläther, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Fluoresceïndiäthyläther *L. Gattermann* **1** 1134.

$C_{30}H_{28}O_3N_2$ Phenolphtaleïnphenylhydrazid-diäthyläther, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenolphtaleïn-diäthyläther *L. Gattermann* **1** 1135.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{66}$ Dotriacontan, Sdp. im Vacuum d. Kathodenlichts *F. Kraft* **2** 1629.

32 II

$C_{32}H_{34}O_2$ *p*-Benzochinon-bis(-2,5)-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2147.

$C_{32}H_{36}O_2$ Hydrochinon-bis(-2,5)-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2148.

$C_{32}H_{28}N_{10}$ Benzimidazol-*a*-Phenyl-*m*-azo-*m*-phenylendiamin-N-Benzyl-*m*-azo-*m*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 907.

$C_{32}H_{32}N_2$ Verb. $C_{32}H_{32}N_2$(?), Bild. aus Bis-Methyl-1-phenyl-3-*cyclo*-hexenon-5, Eig., Anal. *E. Knoevenagel, E. Reinecke* **1** 427.

$C_{32}H_{10}O_2$ Bis-Methyl-1-*i*-propylphenyl-3-*cyclo*-hexenon-5, Bild., Eig., Anal. *E. Knoevenagel, E. Reinecke* **1** 427.

32 III

$C_{32}H_{20}O_3S_2$ Thiofluorescein-diphenyläther, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1129.

$C_{32}H_{32}O_5N_4$ *p,p'*-Tetramethyldiaminodiphenylmethan-dimethylaminooxyphenoxazoncarbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Dichlorhydrats *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2158.

$C_{32}H_{19}O_9N$ Cevadin, Vork., Eig., Anal., Au-Salz, Jodmethylat, Spalt., physiolog. Verh. (E. Falk) *M. Freund, H. P. Schwarz* **1** 800.

32 IV

$C_{32}H_{32}O_4N_4Fe$ Hämatin, Oxydationsprodd. d. —, Ueberf. in d. zweibas. Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ u. d. Anhydrid $C_8H_8O_5$ d. dreibas. Hämatinsäure *W. Küster* **1** 677.

C_{33}-Gruppe.

$C_{33}H_{28}O_{12}S_3$ Digitoflavon-tribenzolsulfonat, Bild., Eig., Anal. *F. Fleischer* **1** 1187.

$C_{33}H_{25}O_3Cl_{10}Fe_3$ Verb. $C_{33}H_{25}O_3Cl_{10}Fe_3$, Bild. aus Benzol, Benzoylchlorid u. $FeCl_3$, Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Benzophenon *M. Nencki* **2** 2415.

$C_{33}H_{31}O_2N_3S_2$ *a*-Phenyl-dithiobenzyl-di-*c*-methylketuretcarbonsäurebenzylester (*a*-Phenyl-*b*, *c*-[2,2-butan-4-säurebenzylester]-dithiobenzylbiurimin), Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Fromm, E. Philippe* **1** 839, 845.

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{54}O_{11}$ Digitoxin, Trenn. von Digitoflavon *F. Fleischer* **1** 1184; Ueberf. in Digitoxinsäure *H. Kiliani* **2** 2200.

$C_{34}H_{56}O_{12}$ Digitoxinsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *H. Kiliani* **2** 2200.

34 III

$C_{34}H_{22}O_9N_2$ Rhodamin $C_{34}H_{22}O_9N_2$ (aus Amino-5-salicylsäure u. Fluoresceinchlorid), Bild., Eig., Anal. *A. Fischer, F. Schaar-Rosenberg* **1** 82.

$C_{34}H_{24}O_3S_2$ Thiofluorescein-di-*o*-tolyläther, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1129.

$C_{34}H_{24}O_5S_2$ Thiofluorescein-di-*o*-methoxyphenyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von Brom *L. Gattermann* **1** 1129.

C_{35}-Gruppe.

$C_{35}H_{38}O_3N_4$ *p,p'*-Tetramethyldiaminodiphenylmethan-dimethylnaphtophenoxazimiumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Constitut. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2157.

$C_{35}H_{36}O_3N_4$ *p,p'*-Tetramethyldiaminodiphenylmethan-dimethyloxynaphtophenoxazimiumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Constitut. *R. Möhlau. V. Klopfer* **2** 2158.

C_{36}-Gruppe.

$C_{36}H_{50}O_{31}$ Acidocellulose-lacton s. Sachregister.

$C_{36}H_{52}O_{31}$ Hydralcellulose s. Sachregister.

$C_{36}H_{52}O_{32}$ Acidocellulose s. Sachregister.

36 III

$C_{36}H_{28}O_5S_2$ Thiofluorescein-di-methyl-3-methoxy-6-phenyläther, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann* **1** 1130.

Thiofluorescein-di-*o*-äthoxyphenyläther, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Einw. von Brom *L. Gattermann* **1** 1130.

C_{38}-Gruppe.

$C_{38}H_{26}O_6$ Verb. $C_{38}H_{26}O_6$, Bild. aus Benzil u. Resorcin, Eig., Anal., Constitut, Hydrate mit 11, 1½ u. 2 Mol. H_2O *H. v. Liebig* **2** 2332.

C_{40}-Gruppe.

$C_{40}H_{40}O_4N_2$ Staphisagroïdin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. B. Ahrens* **2** 1584, 1670.

$C_{40}H_{44}O_2N_4$ Benzochinon-bis-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig., Anal. *R. Möhlau, V. Klopfer* **2** 2148.

$C_{40}H_{46}O_7N_2$ Staphisagroïn, Vork., Eig., Anal. von Salzen, Umwandl. in Staphisagroïdin *F. B. Ahrens* **2** 1581, 1669.

C_{42}-Gruppe.

$C_{42}H_{62}$ Kohlenwasserstoff $C_{42}H_{62}$, Bild. aus Colophoniumharz, bezw. Abiëtinsäure, Eig., Anal. *G. Krämer, A. Spilker* **3** 2952; Berichtig. d. Formel in $C_{18}H_{28}$ *dies.* **3** 3614.

$C_{42}H_{62}O_{30}N_2$ Hydralcellulose-phenylhydrazon vgl. Sachregister.

C_{44}-Gruppe.

$C_{44}H_{64}O_5$ Abiëtinsäure s. $C_{19}H_{28}O_2$.

C_{50}-Gruppe.

$C_{50}H_{34}O_3N_8$ *α*-*α*-Naphtolazo-*m*-phenyl-N-*α*-Naphtolazo-*m* benzyl-*m*-*α*-Naphtolazobenzimidazol, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, F. Wiskott* **1** 910.

C_{54}-Gruppe.

$C_{54}H_{30}O_9$ Triphenyl-trimesinsäure-sesquianhydrid, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser* **2** 2480.

$C_{54}H_{92}O_{28}$ Digitonin, Mol.-Gew. *A. Edinger* **1** 341.

C_{57}-Gruppe.

$C_{57}H_{108}O_6$ Elaïdodistearin, Bild., Eig., Chlorjodadditionsprod. *R. Henriques, H. Künne* **1** 393.

Oleodistearin, Vork., Eig., Verseifungszahl, Mol.-Gew., ClJ-Additionsprod., Ueberf. in Elaïdodistearin *R. Henriques, H. Künne* **1** 387.

$C_{57}H_{108}O_6ClJ$ Elaïdodistearin-chlorojodid, Bild., Eig. *R. Henriques, H. Künne* **1** 393.

Oleodistearin-chlorojodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Oleodistearin *R. Henriques, H. Künne* **1** 390.

C_{72}-Gruppe.

$C_{72}H_{120}O_{60}$ Cellulose s. Sachregister.

$C_{72}H_{108}O_{36}N_{18}$ Nitro-hydrocellulose s. Sachregister.

$C_{72}H_{112}O_{80}N_{12}$ Nitro-hydrocellulose s. Sachregister.

Das Register ist bearbeitet von **R. Stelzner.**

1899.

Bibliothek

der

Deutschen chemischen Gesellschaft.

Katalog No. XV

in drei Abtheilungen:

Abtheilung I: *Sämmtliche*, von der Gründung der Gesellschaft im Jahre 1867 bis Ende 1899 eingelaufenen periodischen Schriften.

» II: Lehrbücher und grössere Werke.

» III: Kürzere Abhandlungen: Dissertationen etc.

} *Zuwachs* im Jahre 1899.

I. Periodisch erscheinende Schriften.

Kat.-Nummer.

185. Agricultural Experiment Station of the Rhode Island Agricultural School, Kingston. Wash. County, Rh. Is. Bull. I (March — Dec. 1889) nebst I Annual Report (1889) Providence 1889.

69. Allgemeine Deutsche polytechnische Zeitung, herausgegeben von H. Grothe. Jahrg. 1—2, 1873—74 und 7—12, 1879—84. Berlin.

3. Almanach der Königl. Bayrischen Academie der Wissenschaften für das Jahr 1871. München.

67. American Chemical Journal, edited by I. Remsen. Vol. 1—21 (1879—99). Baltimore.

4. American Chemist, vol. 1—7. July 1870—77. New York.

113. American (The) Journal of Science. Edit. James D. and S. Dana & B. Silliman (später Edward S. Dana). III series Vol. 21—52, IV series Vol. 1—7 (Whole number 121—157). 1881—99. New Haven.

5. American (The) Scientific Monthly; edited and published by Gust. Hinrichs. From July to December 1870. Iowa City, Iowa.

125. Analyst (The), including the proceedings of the „Society of public analysts". Edit. by G. W. Wigner and J. Muter. Vol. 6—24 (1881—99) nebst Index 1—20. London.

8. Annalen der Landwirthschaft in den Kgl. Preuss. Staaten. Wochen-Blatt. Jahrg. 1870—73. Berlin.

Kat.-Nummer.

7. Annalen der Landwirthschaft in den Königl. Preuss. Staaten, herausg. vom Präsidium des Königl. Landesökonomie-Collegiums und redigirt von dem Generalsecretair desselben C. v. Salviati. 28.—39. Jahrg. (55.—58. Bd.). Berlin 1870—71.

79. Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von J. C. Poggendorff. Bd. 131—188.
Dieselben fortgesetzt von G. Wiedemann. Neue Folge. Bd. 12—67 (1881—99) nebst 2 Registern. Bd. 151—160 (1874—77) und zu Bd. 1—50 (1877—93). Leipzig.
Beiblätter z. d. A. d. Ph. u. Ch. von G. u. E. Wiedemann. Bd. 5—23. Leipzig 1881—99. Nebst Register (1—15).

100. Annales de Chimie ou Recueil de Mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent. Tome 1—96 (an III de la républ. — 1793, 1797—1815); II. série, T. 1—75 (1816—1840); III. série, T. 1—69 (1841—63); IV. série, T. 1—40 (1864—1873); V. série, T. 1—30 (1874—1883); VI. série, T. 1—30 (1884—93); VII. série, T. 1—18 (1994—1899). Paris. Nebst Register (6) 1—30.

164. Annales de l'école polytechnique de Delft. I 1885 bis III 1887. Leide.

139. Annales de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. Tome I 1882. Rio de Janeiro.

75. Annali dei Regi Istituti tecnico e nautico e della R. Scuoladi costruzioni navali di Livorno. Anno 1872—73. Vol. II. Livorno 1874.

64. Annali dei Regi Istituti tecnico et di marina mercantile di Livorno. Anno 1871—72. Livorno 1873.

9. Annali della Stazione sperimentale Agraria di Udine. Anno primo 1871. Udine.

134. Annali di chimica applicata alla farmacia ed alla medicina. (G. Polli, A. Pavesi, G. Colombo.) III. serie. Vol. 74—76 (1882—83). Milano. 3 Bde. Fortsetzung s. unter Annali di chimica medico-farmaceutica etc.

144. Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia (Fortsetzung von: Annali di chimica applicata alla medicina und Rivista di chimica medica e farmaceutica). Direttori: P. Albertoni, J. Guareschi. (A. Pavesi, G. Colombo. IV serie vol. 1—26 [1885—1897]. Milano.) Fortgesetzt als:

144. Annali di farmacoterapia e chimica; Direttori P. Albertoni, J. Guareschi, L. Buriani. 1898 und 1899. Milano.

10. Annali scientifichi del R. Istituto Tecnico di Udine. Anno quinto 1871. Udine. 1 Bd.

11. Annuaire de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique 1870—99 (36—65me année) (ohne 1874). Bruxelles.

153. Annual Report of the Board of Health. 1882. Washington.

12. Annual Report of the Board of Regents of the Smithonian Institution for the year 1869—95. Nebst Report of the National Museum 1890 bis 1893. Washington.

201. 14th Annual report of the bureau of Animal Industry for the fiscal year 1897. Washington 1898.

130. (Annual) Report of the Commissioner (Secretary) of Agriculture for the year 1878 bis 1885, 1887, 1890. Washington.

200. 18—21 Annual Report of the Connecticut Agricultural Experimental Station. For 1894—97. 4 Bde. New Hawen 1895—98.

80. Annual Report of the Department of Mines. New South Wales. For the year 1876—1879, 1881. Sidney.

154. Annual Report of the State Board of Health of Indiana. (Third) for the year 1884. Indianopolis 1884.

141. Annual Report of the United States Geological and Geographical Survey of the territories (12th): a report of progress of the exploration in Wyoming and Idaho for the year 1878. By F. V. Hayden. Washington 1883. 2 Bde. nebst Karten u. Panoramen.

Kat.-Nummer.

142. Annual Report of the United States Geological Survey of the secretary of the interior. By J. W. Powell. 1880/81—1897/98. Washington.

179. Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. 1889—1899.

111. Anzeiger der Kaiserl. Academie der Wissenschaften. Mathem.-naturw. Klasse. XV. Jahrg. (1878) bis XIX. Jahrg. (1882). incompl. Wien.

13. Archiv der Pharmacie. [Eine] Zeitschrift des [allgemeinen] deutschen Apothekervereins, herausgeg. vom Directorium unter Redaction von E. Reichardt [von E. Schmidt und H. Beckurts]. Jahrg. 1848 bis 1899 (Bd. 88—237) ausschliesslich der Bände 87, 88 (1844), 93, 94 (1845), 97—104 (1846/47), 107—114 (1848/50), 157 bis 158 (1861) und 169—170 (1864). Halle a/S.

194. Archives des Sciences biologiques, publiées par l'institut impérial de médicine expérimentale à St. Pétersbourg. Tome I—VII³ (1892 bis 1899). St. Petersbourg.

119. Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere. Herausg. von E. F. W. Pflüger. Bd. 24—50 (1881—90). 1 Regstrbd. (1—80). Bonn.

117. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Herausg. von R. Böhm, E. Klebs, B. Naunyn, O. Schmiedeberg. Bd. 13—30 (1880—92). Leipzig.

116. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin. Herausg. von R. Virchow. Bd. 88—130 1881—92. Berlin.

115. Archiv für Physiologie (Physiol. Abth. d. Archivs f. Anat. u. Physiol.). Herausg. von E. du Bois-Reymond. Jahrg. 1881—92. Leipzig.

208. Archiv für wissenschaftliche Photographie. Hrgbn. von W. Eugen Englisch. 1. Jahrg. 1899. Halle a. S.

163. Archives de Pharmacie; dirig. par C. Crinon. 1 (1886). Paris. 1 Bd.

14. Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période. Tome 31—64. III^me période: Tome 1—34. IV. série Tome 1—8. Genève 1868—99. Nebst Reg. (1846—78).

15. Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des Sciences à Haarlem. Tome 4—30; II. Série T.1—III². Haarlem 1869—99. (fehlt Band 17.)

104. Association Belge de Photographie sous le protectorat du Roi. Bulletin. I—III année (1874—76). Vol. 1—II. Bruxelles.

97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Memorie della classe di scienze morale e storiche. Vol. II (1877—78). 1 Bd. — Memorie della classe dei scienze fisiche, matematiche e naturali. Vol. I (1876—77). — Vol. 19 (1879—84). Serie IV. Vol. I—VII (1884—90).

97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Transunti. Vol. I (1876—77). Vol. 2 (1877—78) bis Vol. 8 (1879—84). (Vol. 1, 2 u. 6 incompl.). Roma.

97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Rendiconti. Serie quarta: Vol. I bis VII (1884/85 bis 1889/91); Serie quinta, Vol. I—VIII (1892 bis 99). Roma.

186. Australasian association for the advancement of science. Report of the 3d meeting, held at Christcurch, New Zealand 1891. Edited by Sir James Hector; 5th meeting 1893, 6th meeting 1895. Sydney.

126. Berg- und hüttenmännische Zeitung. Redaction Bruno Kerl und Friedrich Wimmer. Jahrg. 40—51 (1881—92). Berlin.

Bericht s. a. Jahresbericht.

16. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Jahrg. 1—32. Berlin 1868—99. Dazu 3 Generalregister (1—10, 11—20, 21—29).

20. Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. I (1886) bis II (1887). VII (1893) — XII (1899). Freiburg. S. auch Berichte über die Verhandlungen ders. Gesellschaft.

Kat.-Nummer.

18. Berichte der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Chemnitz. Drittor bis fünfter, umfassend die Zeit vom 1. Oct. 1868 bis 31. Dec. 1874. Chemnitz. 1 Bd.

88. Bericht der Wetterauischen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde zu Hanau über den Zeitraum vom 18. 12. 1878 bis 25. 1. 1879. Nebst 2 biographischen Skizzen und einem Verzeichniss in der Umgegend von Hanau vorkommender Schmetterlinge. Hanau 1879. 1 Heft.

19. Berichte (1—36) des Offenbacher Vereins für Naturkunde über seine Thätigkeit; von seiner Gründung am 6. März 1859 bis 1895. Offenbach 1860—95.

21. Berichte des Vereins ostböhmischer Zuckerfabricanten; über die am 29. Aug. 1869 in Pardubic abgehaltene Plenarversammlung. 1 Heft. — II. Generalvers. ebendas. 26. Dec. 1869. 1 Heft. — IV. Generalvers. in Chrudim 29. Juni 1870. 1 Heft. Prag.

74. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. 1—17 (Winter-Sem. 1872 bis Sommer-Sem. 77 bis Sommer-Sem. 82), 30 und 31 (1890—1892). Würzburg. 17 Hefte in 1 Bde.

17. Berichte über die Verhandlungen der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathem.-physikalische Klasse. Bd. 19—50 (1867—1889) und Jahrgg. 1890—99. Leipzig. Nebst Registerband für 1864—1885 und Bd. I—XII, sowie Sachregister 1846—1895.

20. Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. (früher: der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften etc.). Bd. 1—8. Freiburg i/B. 1855—82. Fortsetzung siehe unter: Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg.

175. Bericht über die 4. (5. — 9.) Versammlung der Freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Nürnberg 1885, Würzburg 1886, München 1887, Speier 1888, Würzburg 1889. Erlangen 1890. Berlin 1886 (1887, 1889, 1890).

107. Beyträge zu den Chemischen Annalen (von Crell). Siehe unter Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre etc. etc.

52. Biedermann's Rathgeber in Feld, Stall und Haus. Jahrg. 3—13 (1877 bis 87). Leipzig.

148. Boletin de la Academia nacional de ciencias en Córdoba, Republica Argentina. Tomo 5—15, 1, 4; 16, 1. (1883—93). Buenos Aires.

138. Bulletin astronomique et météorologique de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. 1881—83. Rio de Janeiro.

78. Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de St. Pétersbourg. Tome 20 bis 35 (1875—93), 5 Série T. 1—10³ (1894—99); nebst Tableau général méthodique et alphabétique des matières contenues dans les publications d. l'A. Imp. d. Sci. de St. P. depuis sa fondation. 1 partie: Publications en langues étrangères. St. Pétersbourg.

22. Bulletin de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique. 38—69me année. 2me série. Tome 27—50. 3me série. Tome 1—36 (1869—98). Bruxelles. 2 Registrbd. (1867—95). Seit 1899: Bulletin de la classe des Sciences.

62. Bulletin de la Société chimique de Paris. Bulletin des séances 1858 bis 60. 1 Bd. Année 1868. 1 Bd. Nouvelle série Tome 1—50 (1864—88). III série 1—22 (1899). Paris. 1 Registrbd. (1858—74).

190. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Tome 68—68 (1898 bis 1899); Mulhouse, Paris.

71. Bulletin de la Société industrielle de Rouen. Tome 1—27 (1873—99). Rouen. Nebst 1 Kartenbd.

156. Bulletin of the chemical society of Washington. No. 1—9 (1884 bis 95). Washington.

143. Bulletin of the United States Geological Survey. No. 1, 7 bis 149 (1883—97). Washington.

Kat.-Nummer.

73. Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Wirthschaftsbetrieb herausg. von Rich. Biedermann. Bd. 7—12 (1875—1877). Jahrg. 7 (1878) bis 28 (1899). Leipzig.

118. Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften. Redig. v. H. Kronecker und H. Senator. Bd. 19—20. Jahrg. 1881—91. Berlin. 11 Bde.

167. Centralblatt für Physiologie. Unter Mitwirkung d. Physiol. Gesellsch. z. Berlin hrgbn. v. Exner und Gad. Litteratur 1887—1898. Lpzg., Wien.

98. Chemical News (The) and Journal of physical science, edited by W. Crookes. Vols. 35—80 (1877—99). London.

82. Chemiker-Kalender. Herausg. von Rud. Biedermann. 1. Theil: Hülfstabellen etc. Jahrg. 1—21 (1880—1900). (Ohne 1891.) Berlin. II. Theil: Technisch-chemisches Jahrbuch. s. dort.

131. Chemiker-Zeitung. (Hrsgbr. u. Red. G. Krause) Jahrg. 5—23 (1881—99). Cöthen.

107. Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen von D. Lorenz von Crell. 40 Bände nebst 6 Bänden Beyträgen zu den Chemischen Annalen. Helmstädt und Leipzig 1784—1790, Helmstädt 1791—1804.

127. Chemische (Die) Industrie. Monatsschrift, herausg. vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Red. von Emil Jacobsen; seit 1895 von O. N. Witt. Jahrg. 4—21 (1882—99). Berlin.

23. Chemisches Centralblatt für das Jahr 1856—64, 1866—69 (= Neue Folge Jahrg. 1—9, 13—14); dritte Folge Jahrg. 1870—99). Leipzig.

28. Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt. 25. Jahrg. 1854 (2 Bde.). 26. Jahrg. (1 Bd). s. a. chemisches Centralblatt.

24. Chemisch-technisches Repertorium. Herausg. von E. Jacobsen. 1862 bis 1898). Berlin. Dazu 1 Regstrbd. (1867—71).

155. Commission géologique et d'histoire naturelle et musée de Canada. Rapport des opérations 1882—84. (Traduction.) Ottawa. Vol. 1. Rapport annuel 1885.

25. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Tome 66—129 (1868—99). Paris.

26. Deutsche Industrie-Zeitung. Jahrg. 1866—69. Chemnitz. 22 Bde.

41. Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 187—314. Jahrg. 1868—99. Augsburg.

180. Farbenindustrie (Die). Vierteljahrsschrift über die Leistungen auf dem Gebiete des Steinkohlentheers etc. Hrsgbn. v. E. Börnstein. Heft I—VI (Oct. 1888 — März 1890). Berlin.

159. Fortschritt (Der). Le progrès. Internationales Centralorgan für die practische und commercielle Pharmacie etc. Redact. B. Reber. 1.—5. Jahrg. (1885—89). Genf.

187. Fortschritte der Theerfarbenindustrie und verw. Industriezweige; von P. Friedländer; I (1877—87), II (1887—90), III (1890—94), IV (1894—97). Berlin.

7. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie. Organ der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angewandten Chemie. Hrsgb. von R Emmerich (K. Goebel), A. Hilger, L. Pfeiffer, R. Sendtner. Jahrg. 1 (1894) bis 4 (1897). München.

68. Gazzetta chimica Italiana. Anno 4—29 (vol. 4—29), 1874—99. Palermo.

158. Geological (The) (and Natural History) Survey of Minnesota. 1, 4, 7, 9—12th annual report (1872, 75, 78, 80—83) by N. H. Winchell. Minneapolis, St. Paul, St. Peter.

123. Geological (and Natural History) Survey of Canada. Report on 1863—66; 1870/71—82, II (1886) bis IX (1896). Nebst Karten Ottawa, Montreal.

197. Helfenberger Annalen 1896—97. Hrsggb. von Karl Dieterich. Berlin.

Kat.-Nummer.

192. Jahrbuch der Chemie. Hrsggb. v. Richard Meyer; I.—VIII. Jahrg. (1891—98). Braunschweig.

87. Jahrbuch der K. K. Seidenbau-Versuchsstation in Görz, verfasst von Johann Bolle, für das Jahr 1878. Görz.

28. Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt. Bd. 17—49 (1867—99). Wien.

205. Jahrbuch der Naturwissenschaften 1898—99. 14. Jahrg. Herausgeg. von Max Wiedermann. Freiburg i. B. 1899.

183. Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik f. d. Jahr 1890, 1893, 1895. Hrgbn. v. J. M. Eder. Halle a. S.

150. Jahresbericht der Königl. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden. Herausgegeben von Fleck. 12. u. 13. Dresden 1884, 1888. 2 Hefte.

29. Jahresbericht (Bericht) der Lese- und Rede-Halle der deutschen Studenten zu Prag. Vereinsjahr 1870/71—1873/74, 1875/76—1898. Prag.

110. Jahresbericht des akademischen naturwissenschaftlichen Vereins in Graz. Jahrg. II—IV. Graz 1876—78. 3 Hefte.

63. Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten Wiens über das V—VII Vereinsjahr 1875/76—1879/80. Wien. 3 Hefte.

70. Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M. für das Rechnungsjahr 1872/73—1897/98. Frankfurt a/M.

72. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie. Herausg. von H. Städel. Jahrg. 1—3 (1873—75). Tübingen. 3 Bde.

137. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Agriculturchemie. Begründet von Hoffmann, herausg. von Hilger. Bd. 4. Neue Folge. 1881. Berlin.

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Herausg. von Liebig, Kopp, Will etc. Jahrg. 1—44 (1847—91). Nebst 3 Regstrbdn. (1847—86). Giessen (Braunschweig) 1849—95.

27. Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie von J. R. Wagner. Jahrg. 1—5, 13—32 (1855—59, 1867—86). Fortgesetzt von Ferd. Fischer. Jahrg. 1887—1897. Leipzig.

30. Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, herausgeg. von Rich. Maly. 1. Bd. für das Jahr 1871. Wien 1873. 1 Bd.

31. Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesammtgebiet der Zuckerfabrication; von C. Scheibler und K. Stammer. Jahrgang 1—4 und 12 (1861—66 und 1872). Breslau, Braunschweig. 6 Bde.

81. Journal and Proceedings of the Royal Society of New-South-Wales. Vol. 10—27, 29, 31, 32 (1876—93, 1895, 1897—98); (ohne 17). Sydney.

132. Journal de physique théorique et appliquée; fondé par J. Ch. D'Almeida et publié par E. Bouty, A. Cornu, E. Mascart, A. Potier. Tome 10 (1881). 2 série Tome 1—10 (1882—91). 3 série Tome 1—8 (1893—99). Paris.

77. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft (in russ. Sprache). Bd. 7—31 (1875—99). St. Petersburg.

32. Journal für praktische Chemie, herausg. von O. L. Erdmann und Gustav Werther. Jahrg. 1853—64 (Bd. 58—93). Jahrg. 1868—69 (Bd. 103—108). Neue Folge, herausg. von H. Kolbe, resp. E. v. Meyer. Bd. 1—60 (1870—99). Leipzig.

2. Journal of the American Chemical Society. Vol. 1—10. New-York. 1879—88. 7 Bde.

33. Journal of the Chemical Society of London. New Series Vol. 1—13 (1863—75) und Jahrgg. 1876—99. General-Register 1883—92. London.

Kat.-Nummer.

178. Journal (The) of the College of Science, Imperial University, Japan. Vol. I (1886/7), Vol. II (1888) 1—3, 5, Vol. III (1889) 1—4. Vol. IV (1890) 1—2, Vol. V (1891), Vol. VI 1—4, Vol. VII, 1, 2, 4; Vol. VIII, 1—4, IX, 1—2, X, 1—3. Tokyo, Japan.

170. Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society. For the years 1885—95. Raleigh. N. C. (seit 1893: Chapel Hill, N. C.).

204. Journal (The) of physical chemistry, edit. by Wilder B. Bancroft and Joseph E. Trevor. Vol. I—III (1897—99). Ithaka N. Y.

162. Journal of the society of Chemical Industry. Vol. 5—18 (1885—99). Manchester.

109. Laboratory (The), a weekly record of scientific research. April to October 1867. London.

84. Landwirthschaftliche Jahrbücher, herausg. von H. v. Nathusius und C. v. Salviati, später H. Thiel. Bd. 1—6, 8—28. Berlin 1872—99. Nebst Supplement- u. Karten-Bänden.

136. Landwirthschaftlich-chemische (Die) Versuchs-Station am Polytechnikum zu Riga. G. Thoms. 1872/73 bis 1881/82, 1886/87 bis 1889/90. Riga, Moscau, Odessa.

121. Landwirthschaftlichen (Die) Versuchsstationen. Organ für die naturwissenschaftlichen Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Herausgegeben von Friedrich Nobbe. Bd. 26—52 (1881—99). Berlin.

6. Liebig's Annalen der Chemie (= Annalen der Pharmacie, Annalen der Chemie und Pharmacie). Bd. 1—310, Supplement 2—8 und 4 Registerbände (1—117, 118—164, 165—220, 221—298). Lemgo und Heidelberg 1832, Heidelberg 1838—54, Leipzig und Heidelberg 1855—92, Leipzig 1893—99.

35. Maandblad voor Natuurwetenschappen. Jaarg. 1—8 (1870/71—79). Amsterdam.

42. Marktbericht (Der). Beilage der Zeitschrift: Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie. Jahrg. 15—30. Wien 1877—87. Fortsetzung s. unter: Wochenschrift des Centralvereins etc.

86. Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil. Paris 1807—1809.

36. Memoirs of the literary and philosophical society of Manchester. Vol. 8—10 (1868—87), [4] I (1888) — III (1890), IV 8—5, V 2, VI — X, [5] I (= Vol. 41) 3, 4; 42 1—5, 43 1—4. London, Paris.

76. Mittheilungen aus dem Verein der Naturfreunde in Reichenbach. 5. und 6. Jahrg. 1874 und 1875. Reichenbach.

37. Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern aus den Jahren 1850—97. No. 167—1450. Bern.

124. Mittheilungen d. K. K. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obst-Bau in Klosterneuburg b. Wien. Hrgbn. v. L. Rössler. Heft V. Wien 1888.

172. Mittheilungen des technologischen Gewerbe-Museums in Wien (*Section f. chemische Gewerbe*). Redacteur: H. R. v. Perger. II. Folge 1885 1. 4; III. F. 1886 2—4; Neue Folge I 1887 1—4. II 1888 1, 2; III 1889 1—4; IV 1890 1—4; Jahrg. 1 1891 bis Jahrg. 9 1899.

58. Monatsberichte der Königl. Preuss. Academie der Wissenschaften zu *Berlin aus den Jahren 1858—81 und 1 Registerbd.* (1859—78 umfassend). Berlin. 14 Bde. s. a. Sitzungsberichte derselben Akademie.

114. Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 1—20 (1880—99). Nebst Reg. Bd. 1—10. Wien.

Kat.-Nummer.

39. Moniteur scientifique; fondé et dirigé par Quesneville (depuis 1890: dirigé par Schutzenberger et G. Quesneville). Tome 14—49 (1872—99). Paris.

85. Naturen, et illustreret Maanedsskrift for populaer Naturvidenskab, udgivet af Carl Krafft. Aargang 5—8 (1881—84). Kristiania.

40. Naturforscher (Der). Herausg. von W. Sklarek. Jahrg. 1—18, 1868 bis 1885 (ohne 5). Berlin.

171. Naturwissenschaftliche Rundschau. Jahrg. I (1886)—III (1888) incompl.

99. Oesterr.-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirthschaft. Hrsgeg. vom Centralverein f. Rübenzuckerindustrie etc. 17.—28. Jahrg. (1888—99). Wien. Ist die Fortsetzung vom

99. Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österreich.-ungarischen Monarchie. Jahrg. 15—25 (N. F. 6—16). Wien 1877—87. Forteetzung s. unter: Oesterr.-ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie etc. Beilagen: Der Marktbericht und Biedermann's Rathgeber, s. diese.

174. Papers read before the New Orleans Academy of Science. Vol. I, No. 1 (1886/7), No. 2 (1887/8). Nos. 7 und 8. New Orleans.

177. Pennsylvania (The) State College Agricultural experimental station. Bulletin 1 (Oct. 87) — 6 (Jan. 89), Nos. 10 (Jan. 1890) — 19 (April 92), 21 (Oct. 92) — 28 (Juli 94), 30, 31, 33—39, 40, 44, 45 (Dec. 96).

122. Pharmaceutical Journal and Transactions. 1880—99. London.

183. Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Herausg. von H. Hager und Ew. Geissler. Jahrg. 23—40, 1882—99. Berlin.

128. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. Red. von E. Johanson. Jahrg. 20—27 (1881—88). St. Petersburg.

129. Philosophical Magazine (The London, Edinburgh and Dublin) and Journal of Sciences. 5 Series Vol. 11—47. 1881—99. London.

181. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Vol. 179 (1888), 186 (1896) — 192 (1899).

66. Polytechnisches Notizblatt, herausg. u. redig. von R. Böttger. Jahrg. 29—40. Frankfurt a/M. 1874—85. 12 Bde. und 1 Registerbd.

96. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. 1, 2, 5. (Whole series 9, 10, 13), from May 1873—May 75, May 1877/78. Boston.

89. Proceedings of the American Chemical Society. Vol. 1 und Vol. 2 (ohne No. 4). New York 1876—79.

189. Proceedings of the Cambridge philosophical society. Vol. VII, (1892), VIII 1, 2, 4, 5 (1893), IX 3, 5—8 (1894), X 1, 2, 3, 9 (1895).

182. Proceedings of the chemical section of the Franklin Institute. Vol. I (1889). Phil. 1889.

202. Proceedings of the chemical society. Edited by the secretaries. Vol. XV. Nr. 202—215. London 1899.

160. Proceedings of the Colorado Scientific Society. Vol. I. 1883/84. Denver, Col.

48. Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester. Vol. 3—26. Session 1862—87. Manchester.

95. Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow. Vol. 1—23. (1841—92). Vol. 25 u. 30 (1893—99); Index 7, Vol. 1—20. Glasgow.

108. Proceedings of the Royal Society of London. Vol. 31—64 (1880—99). London.

135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas par W. A. van Dorp, Franchimont etc. Bd. 1—18. Leide. 1882—98.

198. Relatorio annual do instituto agronomico do estado de São Paulo (Brazil) en Campinas 1893—95; peto Director F. W. Dafert. S. Paulo.

105. Répertoire de Chimie appliquée. Compte rendu des applications de la chimie en France et à l'étranger par Ch. Barreswil. Année 1860 bis 68. Paris.

Kat.-Nummer.

108. Répertoire de Chimie pure. Compte rendu des progrès de chimie pure en France et à l'étranger par Ad. Wurtz: d'octobre 1858—61; par Ad. Wurtz et F. le Blanc: 1862. 1—4. année. Paris 1859—63.

93. Répertoire de Pharmacie et de Chimie médicale réunies. Recueil pratique dirigé par Eug. Lebaigue (später Ch. Thomas). (Nouv. série.) Tome 6 (1878) bis 12 (1884). Paris.

146. Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe und öffentliche Gesundheitspflege. (Organ des Vereins d. analyt. Chemiker.) Bd. 2—7 (1882—87). Hamburg. Leipzig.

140. Repertorium der technischen Journal-Literatur von R. Biedermann. Jahrg. 1882 u. 83. Berlin.

112. Repertorium der technischen Literatur. Herausg. von Bruno Kerl. Neue Folge, die Jahre 1854—68 umfass. 2 Bde. (A—K, L—Z). Neue Folge, die Jahre 1869—73 umfass. 2 Bde. (A—K, L—Z). Jahrg. 1874/75—1878. 4 Bde. Leipzig.

44. Repertorium (Neues) für Pharmacie. Herausg. von L. A. Buchner Bd. 17—25 (1868—76). München. 9 Bde.

Report etc. s. auch unter Annual Report etc.

184. Report of the first meeting of the Australasian Association for the Advancement of Science, held at Sydney, N. S. W. in Aug. and Sept. 1888. Edited by A. Liversidge and Rob. Etheridge jr. 7th meeting 1898. Sydney.

102. Report of the 45th Meeting of the British Association for the advancement of sciences. London 1876.

166. Report of the Pennsylvania State College. Agricultural chemistry and agricultural experimental Work. For the year 1886; 1888 bis 1892[I], 1894[II], 1897. Harrisburg.

45. Revue de Géologie pour les années 1868 et 69 par Delesse et de Lapparent. Tome 8. Paris 1872.

47. Revue des cours scientifiques de la France et de l'étranger. 7me année. 1870. Paris. Siehe auch Revue scientifique.

46. Revue hebdomadaire de Chimie scientifique et industrielle publiée sous la direction de Ch. Mène. 4—5me année (1872—74). 6me année (incomplet).

47. Revue scientifique (de la France et de l'étranger) (Revue Rose). Jahrgang 1871—1899. (II série t. 1 — IV série t. 12). Paris.

144. Rivista di chimica medica e farmaceutica, tossicologia, farmacologia e terapia. Dir. da P. Albertoni e J. Guareschi. Vol. 1 und 2 (1888 u. 84). Torino. 2 Bde.

Fortsetzung siehe unter: Annali di chimica medico-farmaceutica etc.

48. School Laboratory (The) of Physical science. Edited by Gust. Hinrichs. Vol. I, 1871. Vol. II, 1872 (fehlt No. 2). Iowa City, Iowa. 1 Bd. und 2 Hefte.

50. Sitzungsberichte der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München. Jahrg. 1868—70. 6 Bde.

— der math.-phys. Klasse derselben Akademie. Jahrgang 1871—99, 2. Nebst Inhaltsverzeichniss von 1860—70. München.

38. Sitzungsberichte der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1882—99. Vergl. auch: Monatsberichte ders. Akademie.

49. Sitzungsberichte der mathem.-naturwiss. Classe der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. 57—103, 106, VIII. Jahrg. 1868—93, 1897. Wien. Nebst 1 Kartenbd.

51. Sitzungsberichte der medicin.-physikalischen (später: physikalisch-medicinischen) Societät zu Erlangen. 3.—29. Heft (1870—1897) (ohne 9). Erlangen.

Vergl. Verhandlungen derselben Gesellschaft.

157. Sprawozdania z piśmiennictwa naukowego polskiego w dziedzinie nauk matematycznych i przyrodniczych. Rok III 1884. Warszawa 1886.

Kat.-Nummer.

152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Dir. dal Dr. J. Gusreschi 1884—99. Torino.

82. Technisch-Chemisches Jahrbuch. Herausgeg. von Rud. Biedermann. Jahrg. 1—19 (1892—98). Berlin. (Die ersten 8 Jahrg. sind als II. Theile des Chemiker-Kalenders erschienen.)

196. The technology quarterly and proceedings of the society of Arts. Vol. 7—12[2] (1894—99). Boston.

151. The Therapeutic Gazette. Edited by Wm. Brodie. Vol. 7, 8 (1883, 84). Detroit, Mich. 2 Bde.

88. Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Vol. 1—8, 5—27 (1871—1898). Philadelphia. Nebst Index 1—10 und 11—20.

191. Transactions of the Sanitary Institute. Vol. XIII; Congress of Portsmouth; London 1893.

176. U. S. Department of Agriculture. Division of Chemistry, Bulletin No. 13, 16, 17—23, 26—35. 38. Washington 1887—98.

53. Verhandlungen der Berliner medicinischen Gesellschaft. Erstes Heft 1866. In den Jahren 1867—68. Berlin. 1 Bd.

54. Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. Jahrg. 1867 bis 1899. Wien. Nebst Registerbd. für 1860—70.

65. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel. V. Theil, Heft 4. Basel 1878. VI. Theil, Heft 2—4. Basel 1875—78.

55. Verhandlungen der phys.-medicin. Societät zu Erlangen. 1.—2. Heft (Mai 1865—Mai 1870). Erlangen. 1 Bd.

Vergl. auch Sitzungsberichte derselben Gesellschaft.

168. Verhandlungen der physiologischen Gesellschaft zu Berlin. 1886/7 — 1898/99. Berlin.

56. Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft. 41—81. Versammlung. 1856 bis 96. Nebst Comptes rendus des travaux présentés à la 65(—81)me session de la société Helvétique des sciences naturelles 1882—98).

57. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses (in Preussen). Jahrgang 47—58 (1868—74) und Jahrgang 1875—99. Berlin.

58. Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich. Jahrg. 1—11, 13—44, 2 (1856—66, 1868—99.) Zürich. Nebst Register. (1892).

145. Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege von G. Varrentrapp und A. Spiess. Bd. 14—24 (1882—90). 11 Bde. (Register f. 11—20.)

59. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie von Wittstein. Bd. 17—22 (1868—73). München. 6 Bde.

90. Wiadomości farmaceutyczne. Tom 5—7. Warszawa 1878—80. 3 Bde.

42. Wochenschrift des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie. 26.—36. Jahrgang (1888—1898). Wien. (Als Fortsetzung des Marktberichte«; s. daselbst.)

60. Zeitschrift für analytische Chemie. Herausg. von R. Fresenius. Jahrgang 7—38. (1868—99). Wiesbaden. Nebst Registerband 11—21.

178. Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie. Hrgeg. von Ferd. Fischer. Jahrg. 1888—99. Berlin.

188. Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausgb. von G. Krüss; seit 1895 von R. Lorenz. Bd. 1—22 (1892—99). Hamburg und Leipzig.

120. Zeitschrift für Biologie, von L. Buhl, M. v. Pettenkofer, C. Voit. Bd. 16—38 (1880—99). München und Leipzig.

101. Zeitschrift für Chemie. Siehe unter Zeitschrift für Chemie und Pharmacie.

Kat.-Nummer.

101. Zeitschrift für Chemie und Pharmacie. Correspondenzblatt, Archiv und kritisches Journal. Herausg. von Emil Erlenmeyer. 5.—7. Jahrg. 3 Bde. Heidelberg 1862—64. In neuer Folge unter dem Titel:

101. Zeitschrift für Chemie (Archiv für das Gesammtgebiet der Wissenschaft). Herausg. von F. Beilstein, R. Fittig, H. Hübner (später auch W. Lossen und K. Birnbaum). Bd. 1—7 (der ganzen Reihe Bd. 8—14). 8 Bde. Leipzig 1865—71.

84. Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. Organ der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München. Herausg. von K. Lintner, L. Aubry. Redig. von G. Holzner. Jahrg. 3—22 (1880—99). München und Leipzig.

169. Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Unter Mitwirkg. von E. Mach und B. Schwalbe hrgegbn. von Fr. Poske; 1. — 12. Jahrg. (1888—1899). Berlin.

495. Zeitschrift für Elektrochemie. Herausggbn. v. W. Borchers. 2. Jahrg. 95/96 — 6. Jahrg. 99/00. Halle a/S.

161. Zeitschrift für Hygiene. Herausg. von R. Koch und C. Flügge. Bd. 1 (1886). Leipzig.

91. Zeitschrift für Instrumentenkunde. Organ für Mittheilungen aus dem gesammten Gebiet der wissenschaftlichen Technik. Hrausg. von Abbe etc. Redacteur: G. Schwirkus. Jahrgang 1—19 (1881 bis 1899). Berlin.

61. Zeitschrift für Krystallographie; herausg. von P. Groth. Bd. 3—31 Leipzig. 1878—99. Nebst 1 Reg.-Bd. (1—10).

465. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausg. v. W. Ostwald u. J. H. van't Hoff. Bd. 1 (1887) bis 31 (1899). Leipzig.

147. Zeitschrift für physiologische Chemie. Redig. von Hoppe-Seyler. Bd. 7—28. 1882/83—99. Strassburg. Nebst Index zu 5—8, 9—16.

149. Zeitschrift (Neue) für Rübenzuckerindustrie. Herausg. von C. Scheibler. Bd. 1—38 (1878—97). Nebst Regist. f. 1—20.

199. Zeitschrift für Untersuchungen der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Herausgegeben von K. v. Buchka, A. Hilger, J. König. Jahrg. 1898 und 1899. Berlin.

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; redig. von Dr. M. Névole. Jahrg. 1.—24. Prag 1876—99.

II. Lehrbücher und grössere Werke.

968. Bedwood, Jltyd J. Die Mineralöle und ihre Nebenproducte. Aus dem Englischen übersetzt von Leopold Singer. Leipzig 1898.

708. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lieferung 95—103. Hamburg, Leipzig 1899.

978. Bernthsen, A. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 7. Aufl. Bearb. in Gemeinschaft mit Eduard Buchner. Braunschweig 1899.

970. Berthelot, M. Chaleur animale. I. Principes généraux. II. Données numériques. Paris 1899.

972. Berthelot, M. Chimie végétale et agricole. 4 Volumes. Paris 1899.

959. Bleier, Otto. Neue gasometrische Methoden und Apparate. Wien 1898.

961. Bleier, Otto. Das Messen der Gase, Flüssigkeiten und festen Körper. Diss.-Schrift. Wien 1898.

985. Cuniasse, L. et R. Zwilling. Modes opératoires des essais du commerce et de l'industrie. Paris 1900.

940. Dufet, H. s. Société française de physique.

Kat.-Nummer.

815. Emerson, Benjamin Kendall. Geology of Old Hampshire County, Massachusetts. Washington 1898 (Monographs of the U. S. Geological Survey Vol. 29).

26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Hell und C. Haeussermann Lfrg. 83—84. Braunschweig 1899.

986. Gibbs, J. Willard. Équilibre des systèmes chimiques. Traduit par H. Le Chatelier. Paris 1899.

975. Greshoff, M. Tweede Verslag van het onderzoek naar de plantenstoffen van Nederlandsch-Indië. Batavia — s'Gravenhage 1898.

968. Henry, Louis. Sur les nitriles-alcools aliphatiques et leurs dérivés. Bruxelles 1898.

924. Hoff, J. H. van't. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. II. Heft: Die chemische Statik. Braunschweig 1899.

980. Löb, Walther. Leitfaden der praktischen Elektrolyse. Leipzig 1899.

963. Mewes, Rudolf. Licht-, Elektricitäts- und X-Strahlen. 2. Ausgabe. Berlin 1899.

817. Newberry, John Strong. The later extinct floras of North America. Washington 1898. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 35.)

982. Obach, Eugen. Die Guttapercha. Dresden-Blasewitz 1899.

962. Orlóff, M. Die Wälder des süd-westlichen Russlands. Warschau 1898. (Russisch.)

971. Peters, Franz. Fortschritte der angewandten Elektrochemie und der Acetylen-Industrie im Jahre 1898. Stuttgart 1899.

967. Poggendorff's, J. C. Biographisch-litterarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften. III. Bd. (1858—1883). Hrggbn. v. B. W. Feddersen und A. J. v. Oettingen. Leipzig 1898.

965. Reychler, A. Outlines of physical chemistry. Translated by John Mc Crae. New York 1899.

960. Remsen, Ira. Anorganische Chemie Nach der 2. Auflage bearbeitet von Karl Seubert. Tübingen 1899.

964. Riban, J. Traité d'analyse chimique quantitative par l'électrolyse. Paris 1899.

974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Lfrg. 1—30. Hamburg und Leipzig 1899.

753. Roscoe-Schorlemmer's Ausführliches Lehrbuch der Chemie, von J. W. Brühl. 7. Band. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. 5. Theil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan. Braunschweig 1898.

977. Royal Society. The record of —. 1897. No. I. London 1899.

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrsggbn. von F. B. Ahrens. III. Band.

Heft 11 — 12. G. Bodländer: Ueber langsame Verbrennung. Stuttgart 1899.

— — IV. Band.

Heft 1—3. M. Dennstedt: Die Entwickelung der organischen Elementaranalyse. Stuttgart 1899.

Heft 4. Julius Schmidt: Ueber die Pyrazolgruppe. Stuttgart 1899.

Heft 5. Emil Milde: Ueber das Aluminium und seine Verwendung. Stuttgart 1899.

Heft 6. F. B. Ahrens: Das Acetylen in der Technik. Stuttgart 1899.

Heft 7 — 8 I. Traube: Ueber den Raum der Atome. Stuttgart 1899.

Heft 9 Max Scholtz: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atom-Gruppen auf den Verlauf chemischer Reactionen. Stuttgart 1899.

Heft 10. W. Herz: Ueber die Molekulargrösse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Stuttgart 1899.

Kat.-Nummer.

976. Schoedler, Friedrich. Das Buch der Natur. 23. Aufl. II. 1. Chemie von H. Böttger. Braunschweig 1899.
984. Schuyten, M. C. Beginselen der scheikunde. Antwerpen 1899.
940. Société française de physique. Recueil de données numériques publié par —. H. Dufet, Optique 2me fascicule: Propriétés des solides. Paris 1899.
979. Sperber, Joachim. Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie, didaktisch bearbeitet. I. Theil. Zürich 1899.
816. Spurr, Josiah Edward. Geology of the Aspen mining district, Colorado. With Atlas. Washington 1898 (Monographs of the U. S. Geological Survey Vol. 31).
969. Thoms, Hermann. Einführung in die Nahrungsmittelchemie. Mit einem Anhange: Botanisch-mikroskopischer Theil bearbeitet von Ernst Gilg. Leipzig 1899.
981. Traube, Moritz. Gesammelte Abhandlungen. Berlin 1899.
978. Treadwell, F. P. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. I. Bd. Qualitative Analyse. Leipzig, Wien 1899.
957. Valenta, Eduard. Photographische Chemie und Chemikalienkunde. I. Theil. Anorganische Chemie. Halle a. d. S. 1898.
— II. Theil. Organische Chemie. Halle a. d. S. 1899.
966. Vieweg & Sohn, Friedr. Verlagskatalog 1799—1899. Braunschweig 1899.
814. Walcott, Charles Doolittle. Fossil Medusae. Washington 1898. (Monographs of the U. S. Geological Survey Vol. XXX.)
983. Weltausstellung. Führer durch die Ausstellung der chemischen Industrie Deutschlands auf der Columbischen Weltausstellung in Chicago 1893.

III. Kürzere Abhandlungen: Dissertationen etc.

4861. Albert, M. Ueber Methylanisylchlorphosphin und einige Derivate desselben. Inaug.-Diss. Rostock 1899.
4862. Arnfeld, A. Beiträge zur Kenntniss der Phosphormolybdate. Inaug.-Diss. Berlin 1899.
4863. Barth, H. Studien über den mikrochemischen Nachweis von Alkaloïden in pharmaceutisch verwendeten Drogen. Inaug.-Diss. (Zürich) Cassel 1898.
4864. Besecke, H. Ueber Cetylphenylhydrazin. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4865. Bigelow, S. L. Katalytische Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff der Luft. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4866. Bödtker, E. Beitrag zur Kenntnis des Eiweissabbaues im menschlichen Organismus. Bergen 1896.
4867. — — Theorien for den elektrolytische dissociation og dens betydning i dem praktische kemi. Kristiania 1897.
4868. Bolton, C. H. and Carrington, W. P. The international catalogue of scientific litterature. Chemistry.
4869. Borstelmann, P. Ueber zwei isomere Aethylcrotonsäuren. Inaug.-Diss. Strassburg i. E. 1898.
4870. Bosart, L. W. Ueber einige neue Hydrazone der Zuckerarten. Inaug.-Diss. Berlin 1898.
4871. Brand, Ph. Ueber Derivate des v-m-Xylidins. Inaug.-Diss. (Zürich) Prag 1899.
4872. Brenneisen, M. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Brom-) pikrin. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

Kat.-Nummer.

4873. Brüggemann, H. Bestimmung von Fuselöl in alkoholischen Flüssigkeiten. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.
4874. Bruger, P. Ueber das Pikrotoxin. Inaug.-Diss. Berlin 1898.
4875. Brugger, Friedr. Ueber die Ausnutzung des Stickstoffs in den festen und flüssigen Auswurfstoffen des Rindes durch Winterweizen. (Leipzig) Bautzen 1898.
4877. Cebrian, F. Ueber die Condensation von Salicylaldehyd mit Säureamiden. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.
4876. Chwolles, A. Beitrag zur Kenntniss der Ursache der Spaltung racemischer Verbindungen durch optisch active Körper. Inaug.-Diss. Berlin 1898.
4878. Conzetti, A. Beiträge zur Kenntniss der Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4879. Danneberg, Rud. Ueber die festen Aggregatzustände des Wassers, unter besonderer Berücksichtigung der Gletschertheorie. Inaug.-Diss. (Leipzig) Zwickau 1899.
4880. Darbishire, F. V. Ueber die Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an feste Crotonsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.
4881. Dennstedt Prof. Dr. M. Chemisches Staatslaboratorium in Hamburg. Bericht für das Jahr 1898. Hamburg 1899.
4882. Dittrich, C. Die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.
4883. Dörbecker, W. Beiträge zur Kenntniss der Derivate des *o*-Phenylenoxamids. Inaug.-Diss. Marburg 1899.
4884. Dragendorff, K. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf einige ringförmige, secundäre, aromatische Basen. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4885. Dzimski, O. Ueber einige disubstituirte Aminoacetone. Inaug.-Diss. (Rostock) Marburg 1898.
3040. Eder, J. M. u. Valenta, E. Das Spectrum des Chlors. Wien 1899.
3041. — — u. — —. Die Spectren des Schwefels. Wien 1899.
4886. Elzanowski, L. I. Ueber aromatische Guanamine. II. Ueber die Einwirkung von *o*-Aldehydsäuren auf *m*- und *p*-Phenylendiamin. Inaug.-Diss. (Dresden, Freiburg.) Freiburg (Schweiz) 1898.
4887. Emilewicz, T. Synthese des 3-Oxyflavons. Inaug.-Diss. (Bern) Krakau 1898.
4888. Ernst, R. Ueber die Einwirkung der Oxyaldehyde auf Phenylmethylpyrazolon. Inaug.-Diss. (Bern) Berlin 1899.
4889. Ferreira da Silva, Prof. A. J. Noticia sobre a vida e os trabalhos scientificos de Charles Friedel. Coimbra 1898.
4890. Fischer, Dr. Bernhard. Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1897 bis 31. März 1898. Berlin 1899.
4891. Frahne, H. H. Ein Beitrag zur Kenntniss der Sultone. Inaug.-Diss. Berlin 1898.
4892. Franke, M. Zur Kenntniss der Morpholinderivate und eine Synthese des 2-Methyl-naphtomorpholins. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4893. Frerichs, G. Ueber die Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen, sowie von Kaliumsulfhydrat und Kaliumrhodanat auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe. Inaug.-Diss. (Rostock) Berlin 1899.
4894. Friebel, M. P. G. Ueber die Reduction von Nitrobiphenyl und über substituirte Benzidine. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.
4895. Fries, Karl. Ueber Ketochloride und Methylenchinone der Stilbenreihe. Inaug.-Diss. Marburg 1899.
4896. Gärtner, S. Ueber die Einwirkung von Malonsäureester auf ungesättigte Ketone. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1898.
4897. Gail, G. Ueber die Einwirkung von Pyridin auf Dinitrochlorbenzol. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

Kat.-Nummer.

4898. Gourewitsch, S. Ueber die Synthese der Oxindolsulfosäure. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4899. Grebe, E. Ueber eine eigenthümliche Klasse von Verbindungen der Platoso- und Platini-Oxalsäure. Inaug.-Diss. (Zürich) München 1898.

4900. Grosch, Ed. Ueber Raumisomerie bei den chlorsubstituirten Thiosemicarbaziden. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4901. Gruszkiewicz, J. Ueber die Einwirkung der Alkohole auf Diazoverbindungen und über einige Versuche in der Indazolgruppe. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

4902. Günther, Ad. Synthese des *d*- und *l*-β-Aethylpiperidins. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4903. Gutmann, Aug. Ueber den Abbau der Thiosulfate und einiger Polythionate zu Sulfiten durch reducirende Salze in alkalischer Lösung und über einige Monosulfoxyarsenate. Inaug.-Diss. München 1897.

4904. Halbig, O. Ueber das Olibanum. Inaug.-Diss. Bern 1898.

4905. Hausmann, A. I. Ueber das Vorkommen von Filixsäure und Aspidin in Farnkrautextracten des Handels und den Nachweis einiger anderer krystallinischer Körper in verschiedenen Farnkräutern. — II. Beiträge zur Kenntniss der Flavaspidsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4906. de Haven-Boyd, H. Ueber Methylallylmilchsäure und ihre Umlagerung in Dimethylhydrofurfuranearbonsäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1898.

4907. Hedenström, A. Ueber die Einwirkung von Brom auf *o*-Kresol. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

4908. Herrmann, P. Ueber das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Malonsäureester. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1899.

4909. Herschkowitsch, M. Beitrag zur Kenntniss der Metalllegierungen. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4910. Hinden, Fr. Ueber *m*-Chloranilinsulfosäuren. Inaug.-Diss. (Bern) Basel 1898.

4911. Hischmann, M. Beiträge zur Kenntniss des Aethylenphenylhydrazins. Inaug.-Diss. Rostock (Basel) 1898.

4912. Hoffmann, P. Ueber die Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf einige secundäre Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4913. Hornung, V. Ueber die Einwirkung des Einfach- und Zweifach-Chlorschwefels auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze, sowie auf Mercaptane. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4914. Hulett, G. A. Der stetige Uebergang fest-flüssig. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

4915. Humnicki, V. I. Ueber das Schicksal des Cholesterins im thierischen Organismus. — II. Ueber das Verhalten des Salols, sowie des Distearylsalicylglycerids im Organismus. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

4916. Jablonski, L. Ueber das Diacetonhydroxylamin und stereoisomere aliphatische Ketoxime. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4917. Jacunski, J. I. Untersuchung eines Erdöls aus den Korallenriffen des Rothen Meeres (Gemsah- und Gebel-Zeit) und eines Asphalts von der Küste des Todten Meeres. — II. Ueber Zersetzung von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen mittels Druck und Hitze. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

4918. Jünecke, E. Ueber Aminodiäthylketon, Aminodiäthylcarbinol nebst einigen Derivaten. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4919. Jahn, C. Ergänzte Studien über den Dicarboxyglutarsäureester. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4921. Johannesen, Fr. Ueber einige Monochlor- und Dichlor-Ketone. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4922. Juster, B. Untersuchungen über Beizen. Inaug.-Diss. Bern 1899.

Kat.-Nummer.

4923. **Kaehne, R.** Die N-Chlorarsine und N-Arsine der secundären Amine und über das Verhalten der Jodalkyle gegen die sog. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4924. **Kaehlbrandt, Fr.** Ueber die Oxydation der Isobutyl-Itaconsäure, -Citraconsäure und -Mesaconsäure mit Kaliumpermanganat. Inaug.-Diss. Strassburg 1897.

4925. **Kalähne, A.** Ueber die Spectra einiger Elemente bei der stetigen Glimmentladung der Geissler'schen Röhren und die Abhängigkeit der Lichtstrahlung von Stromstärke und Druck. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4926. **Kalantharianz, A.** Ueber die Spaltung von Polysacchariden durch verschiedene Hefeenzyme. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4927. **Kauffmann, Dr. H.** Ueber elektrisch conjugirte Valenzen und über Eigenschaften derselben. Habilitationsschrift. Stuttgart 1898.

4928. **Kauffmann, Otto.** Zur Kenntniss einiger neuer Thoriumsalze. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

4929. **Keil, H.** Ueber eine neue Bildungsweise von aliphatischen Diaminen und über einige Derivate des Propylen- und Trimethylen-Diamins. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

4930. **Kerkhof, W.** Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salol. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4931. **Klopfer, V.** Ueber die Condensation von Chinonen mit secundären aromatischen Alkoholen. Inaug.-Diss. (Rostock) Dresden 1899.

4932. **Knitl, A.** Ueber das Umbelliferen-Opoponax. Inaug.-Diss. (Bern) München 1899.

4933. **Knüppel, L.** Eine neue Synthese des Chinolins und seiner Derivate, nebst Beiträgen zur Kenntniss der Chinolinderivate. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4934. **Kölle, G.** Beiträge zur Kenntniss des Cers. Inaug.-Diss. Zürich 1898.

4935. **König, Prof. W. Goethe's** Optische Studien. Festrede. Frankfurt a. M. 1899.

4936. **Köpcke, P.** I. Zur Kenntniss des *p*-Bromphenylhydroxylamins. — II. Ueber einige nitrosirte Säureanilide. Inaug.-Diss. (Bern) Dresden 1899.

4937. **Koppel, I.** Die Kobaltdoppelnitrite und ihre Beziehungen zu den Kobaltaminen und den Kobaltdoppelcyaniden. Inaug.-Diss. (Berlin) Leipzig 1898.

4938. **Krügener, R.** Ueber Ketobromide und Ketochloride aus Dioxy- und Diamino-Diphenylmethan. Inaug.-Diss. Marburg 1898.

4939. **Kummer, W.** Experimentelle Untersuchungen über die Magnetisirung des Eisens durch sehr kleine Kräfte. Inaug.-Diss. (Zürich) Bern 1898.

4940. **Kunlin, J.** Ueber eine merkwürdige Umlagerung einer α-Ketonsäure in die zugehörige α-Aminosäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1899.

4941. **Labhardt, Hans.** Zur Kenntniss der Einwirkung von einigen Derivaten der Kohlensäure auf Abkömmlinge des Phenylhydrazins. Inaug.-Diss. (Zürich) Basel 1899.

4942. **Laczkowski, L.** Zur Kenntniss der Carbindegonide. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

4943. **Lagutt, J.** Beiträge zur Kenntniss des β-Phenylhydroxylamins. Inaug.-Diss. Zürich 1899.

4944. **Landsberger, W.** I. Einige neue Abkömmlinge des *o*-Tolunitrils. — II. Ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4945. **Lehmann, Emil.** Beiträge zur Kenntniss der Manganidcyanverbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4946. **Lehmann, Fritz.** Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

Kat.-Nummer.

4946. Lesinsky, J. I. Zur Kenntniss der Thoriumverbindungen. — II. Ueber quantitative Metalltrennungen durch Wasserstoffsuperoxyd. Inaug.-Diss. Bern 1898.

4947. Lewin, N. Ueber die Elektrolyse der Jodide. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4948. Licinski, H. Beiträge zur Kenntniss der Pyrazolonfarbstoffe. Inaug.-Diss. Bern 1898.

4949. Lienau, H. Beiträge zur Kenntniss der Uranylsalze. (Berlin) Leipzig 1898.

4950. Littterscheid, Fr. M. Beiträge zur Kenntniss der Anagyris-Alkaloide. Inaug.-Diss. Marburg 1898.

4951. Löwenstein, B. Ueber einige Derivate des Phenanthrens. Inaug.-Diss. Zürich 1898.

4952. Ludwig, A. Ueber das 2-Bromflavon. Inaug.-Diss. Bern 1898.

4953. Lüttgen, G. Ueber die Anlagerung von Blausäure an Benzalmalonsäureäthylester und über die Einwirkung von Ammoniak auf Cyanbenzylmalonsäureester. Inaug.-Diss. Bonn 1899.

4954. Lummerzheim, M. Ueber Condensationsproducte von Hydrazobenzol mit aliphatischen Aldehyden. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

4955. Majewski, I. J. Ueber Oxydation einiger Verbindungen der Camphergruppe mittels Permanganat, sowie ein Beitrag zur Constitution des Camphens, Camphers und der Camphersäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4956. Manchot, Dr. W. Ueber freiwillige Oxydation. Beiträge zur Kenntniss der Autoxydation und Sauerstoffactivirung. Leipzig 1900.

4957. Matcovich, J. Ueber Derivate des Dimethyl-*p*-toluidins. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4958. Meiser, G. W. Neue Derivate des Cyclopentans und des Dipentamethenyls. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4959. Metzke, H. Ueber einige Arsenate des Eisenoxydes. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4960. Moll, G. Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf 2,4-Dimethylacetophenon. Inaug.-Diss. Bern 1898.

4961. Nake, R. I. Hydroxylaminderivate der *p*-Toluolsulfinsäure. — II. Einwirkung von Formaldehyd auf *p*-Toluolsulfinsäure. Inaug.-Diss. (Rostock) Dresden 1898.

4962. Nathanson, S. Ueber Oxyphosphazoverbindungen und Ester der N-Oxychlorphosphine der aromatischen Reihe. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4963. Neuenhaus, H. H. Ueber ein neues Thioderivat des Desoxybenzoïns, das Dicarbotrithio-bis-desoxybenzoïn. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

4964. Newman, Fr. H. Ueber eine Synthese des Triphenylcyclopentans und des Triphenylpyridins. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4965. Oesterreich, P. Einwirkung von Schwefelammonium auf nitrirte aromatische Nitramine und Nitrosamine. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1899.

4966. Osius, Fr. W. Synthese des 3,4'-Dioxyflavons. Inaug.-Diss. Bern 1899.

4967. Petow, K. Ueber die Einwirkung von Phenyl- und *p*-Tolyl-Hydroxylamin auf aromatische Thionylamine. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

4968. Piedzycki, S. v. Untersuchungen über die Bindigkeit des Bodens und über die mechanische und physikalisch-chemische Bodenanalyse. Inaug.-Diss. (Leipzig) Merseburg 1899.

4969. Platock, M. Ueber die Umsetzung von Thonerde-, Chrom- und Eisen-Oxalaten mit Metallchloriden, sowie über zinnoxalsaure Salze. Inaug.-Diss. (Bern) Berlin 1898.

4970. Price, Th. S. Die Reaction zwischen Kaliumpersulfat und Jodkalium und Katalyse bei derselben. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4971. Puls, K. Ueber einige *p*-Tolyl-methyl-phenyläther, sowie über das *p*-Tolylcarbinol und das Chlor-di-*p*-tolacyl. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4972. Ramsay, W. An undiscovered gas. Washington 1898.

Kat.-Nummer.

4973. Richter, O. Ueber einige neue Derivate des Cumarons. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4974. Rongger, N. Ueber die Bestandtheile des Samens von Picea excelsa (Link) und über die Spaltungsproducte der aus diesem Samen darstellbaren Proteïnstoffe. Inaug.-Diss. (Zürich) Merseburg 1898.

4975. Ropp, Frhr. P. von der. Ueber einige Derivate des Cumols. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4976. Rosenbach, G. Ueber Triketone. Inaug.-Diss. Bern 1898.

4977. Rücker, K. Untersuchungen über complexe Kobaltammoniaksalze. Inaug.-Diss. (Zürich) Breslau 1898.

4978. Russwurm, K. Ueber Producte der Condensation des Desoxybenzoïns, Dibenzylketons, Benzylidenacetophenons und Benzils mit Bernsteinsäurediäthylester unter dem Einfluss des Natriumäthylats. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

4979. Sachs, Fr. Untersuchungen über Derivate alkylirter Phtalimide. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

4980. Salomon, H. Ueber die Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium. Inaug.-Diss. Strassburg 1899.

4981. Schall, Ad. Ueber die Einwirkung von Phosphoroxybromid auf secundäre aliphatische Amine. Inaug.-Diss. (Rostock) Ulm 1898.

4982. Schaper, L. Specifisches Gewicht und Dichte in deren für den Chemiker wichtigen Beziehungen und Gasvolumenverhältnisse bei Synthese und Analyse. Hamburg 1899.

4983. Schaper, L. Ableitung von einfachen chemischen Verbindungen und von Salzen. Hamburg 1899.

4984. Schaufelberger, W. Ueber Polarisation und Hysteresis in dielektrischen Medien. Inaug.-Diss. (Zürich) Baden 1898.

4985. Schepper, D. W. Yssel de. Ueber Oxyphenylphtalide und ihre Ueberführung in Anthracenderivate. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

4986. Scherk, J. Einwirkung von Oxalsäureäthylester und Natriumäthylat auf einige Derivate des Nitrotoluols. Inaug.-Diss. (Berlin) Strassburg U.-M. 1898.

4987. Scheven, W. Ueber einige aromatische Brom- und Chlor-Ketone. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4988. Schilling, Rud. Frhr. v. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Hydroresorcine und der Ketonsäuren. Inaug.-Diss. Halle 1899.

4989. Schindler, P. Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige tertiäre und secundäre Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

4990. Schmock, H. Ueber ein Condensationsproduct des o-Aminobenzaldehyds und eine neue Synthese des Py-α,α-Dichinolyls. Inaug.-Diss. Rostock 1898.

4991. Schröder, Aug. Beiträge zur Kenntniss des Citrals und Citronellals. Inaug.-Diss. Halle 1899.

4992. Schröder, Fr. G. Beitrag zur Kenntniss der geometrisch isomeren α-Methylzimmtsäuren und ω-Methyl-ω-bromstyrole. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4993. Schüller, F. Ueber die Umwandlung der Kohlehydrate während der Jahresperiode in den Halbsträuchern und perennirenden Kräutern. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4994. Schweizerische Universitätsschriften. Jahresverzeichniss 1898 bis 1899. Basel 1899.

4995. Seidel, J. Jodsubstitutionsproducte einiger aromatischer Alkohole und Aldehyde. Inaug.-Diss. (Rostock) Leipzig 1899.

4996. Seidel, Otto. Ueber die Benzoylderivate des Acetonitrils und das p-Toluylacetonitril. Inaug.-Diss. (Rostock) Leipzig 1898.

3042. Seubert, K. Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1898.

Kat.-Nummer.

4997. Sillevoldt, H. E. T. van, Ueber das Derrid und Pachyrhisid, ein Beitrag zur Kenntniss der indischen Fischgifte. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

4998. Smith, L. Ueber einige Derivate des α-Methyl-β-ketopentamethenylens (Looft's Keton). Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

4999. Sonnsborn, H. Ueber einige Oxydationsproducte der Pulegensäure. Inaug.-Diss. (Rostock) Göttingen 1899.

5000. Starke, P. Ueber o-Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Anisol, die Ueberführung des Letzteren in Dianisidin und einige Derivate des Letzteren. Inaug.-Diss. Halle 1898.

5001. Stelling, E. Ueber die Condensation von Benzylcyanid mit Opiansäure, sowie einigen Aldehyden. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

5002. Sternberg, W. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf tricarballylsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Inaug.-Diss. Strassburg 1899.

5003. Stiasny, E. Untersuchungen über Nitroderivate des Hydrazo-, Azo- und Azoxy-Benzols. Inaug.-Diss. Zürich 1898.

5004. Strauss, C. Untersuchungen über Diazoimide und Diazoperbromide. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

5005. Strauss, O. Hydrirte Derivate des Diphenyl- und Triphenyl-Methans. Inaug.-Diss. Halle 1899.

5006. Strömholm, D. Om Sulfin- ooch Telin-Föreningar. Inaug.-Diss. Upsala 1899.

5007. Sullivan, E. C. Studien über einige Jodverbindungen. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

5008. Sundmacher, W. Zur Kenntniss des m-Aminophenols. Inaug.-Diss. (Rostock) Hildesheim 1899.

5043. Swiecicki, V. v. Die Bedeutung der Kieselsäure als Bestandtheil der Pflanzen und ihre Beziehung zum Lagern des Getreides. Inaug.-Diss. Halle 1898.

5009. Szolayski, B. Zur Kenntniss des p-Nitrosotoluols und Nitrosobenzols. Inaug.-Diss. Zürich 1899.

5010. Theel, W. Beitrag zur Kenntniss der Salze der Selencyanwasserstoffsäure. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

5011. Thon, Ed. Untersuchungen über den Monoäthyläther des 2,7-Dioxynaphtalins. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

5012. Tietze, O. Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen. Inaug.-Diss. (Berlin) Stuttgart 1898.

5044. Tyniscewski, St. Versuch über die Bedeutung des Asparagins für die Ernährung des Kalbes. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1898.

5013. Tymieniecki, K. Ueber p- und o-Oxydiphenylessigsäuren. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

5014. Uedinck, A. Ueber einige Derivate des β-Brompropylamins. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5015. Vogel, Jul. Ueber die Einwirkung von Stickoxyd auf Allylacetessigester und Isoamylacetessigester. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

5016. Wallnitz, C. Ueber Khersal, pharmakognostischer Beitrag zur Kenntniss des Catechins. Inaug.-Diss. (Bern) Leipzig 1899.

5017. Wagner, Fr. Ueber die Einwirkung von Brom auf p-Kresol. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

5018. Wagner, Dr. Jul. Maassanalytische Studien. Habilitations-Schrift. Leipzig 1898.

5019. Wedekind, Dr. E. Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, mit besonderer Berücksichtigung des asymmetrischen Stickstoffs in der aromatischen Reihe. Leipzig 1899.

5020. Weinland, Dr. Rud. Ueber die Vertretbarkeit von Sauerstoff, bezw. Hydroxylgruppen durch Fluor in den Alkalisalzen einiger Metalloid- und Metallsäuren. Habilitations-Schrift. München 1899.

Kat.-Nummer.

8045. **Weintraub, E.** I. Ueber das Verhalten der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure. — II. Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose. Inaug.-Diss. (Zürich) Berlin 1899.

5021. **Weppner, Rich.** Ueber einige Tolacylamine und ein Isomeres des β-μ-Diphenylimidazols und seines Homologen. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5022. **Wesenberg, J. W.** Ueber einige aromatische Di- und Tetra-Ketone und Abkömmlinge derselben. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

5023. **Wetzlich, A.** Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenylessigsäure und Benzylcyanid und einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten. Inaug.-Diss. (Leipzig) Dresden 1899.

5024. **Winkler, H.** Untersuchungen über die Stärkebildung in den verschiedenartigen Chromatophoren. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

5025. **Wintgen, M.** Beiträge zur Kenntniss der Papaveraceenalkaloïde. Inaug.-Diss. Marburg 1898.

5026. **Wiskott, Fr.** Ueber substantive Azofarbstoffe. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

8046. **Zaharia, A.** Ueber das Vorkommen des Perchlorats im Chilesalpeter und über seine schädliche Wirkung auf die Vegetation von Getreidearten und Zuckerrüben. Inaug.-Diss. Halle 1898.

5027. **Zeromski, W.** Ueber Condensation des *m*-Methoxybenzaldehyds mit Acetophenon, den drei Nitroacetophenonen und Aceton. Inaug.-Diss. (Freiburg [Schweiz]) Karlsruhe 1898.

Gabriel,
z. Z. Bibliothekar.

Geschäftsordnung

für die

Bibliothek

der

Deutschen chemischen Gesellschaft.

(Vorstands-Beschlüsse vom 27. 7. 1879, 28. 11. 1886 und 1. 12. 1896.)

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Georgenstrasse 35, NW., ist zur Benutzung, sowie zur Aus- und Zurück-Gabe von Büchern Montags von 6—8 Uhr, an den übrigen Wochentagen von 11—2 Uhr geöffnet.

§ 2. Nach auswärts werden nur die zweiten Exemplare der seit 1887 (incl.) erschienenen chemischen Dissertationen verliehen.

§ 3. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch etc. ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im Ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Zeitschriften dürfen nur im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.

§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Casse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, weiterhin Bücher zu entnehmen.

§ 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen, oder die Ersatz- resp. Reparatur-Kosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar 1—2 Mal im Jahre sämmtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistiren.

§ 10. Die Bibliothek ist vom 15. August bis 1. October geschlossen.

Berichtigungen.

Jahrg. 31, Heft 19, S. 3415, Z. 5 v. o. lies: Cinchoninsäure $C_{10}H_7O_2N$ statt $C_{11}H_9O_2N$.

» 31, » 19, S. 3554, Z. 22 v. o. füge ein: Cinchoninsäure s. S. 3566, unter $C_{11}H_9O_2N$.

» 31, » 19, S. 3678, Z. 17 v. u. lies: S. 1147 statt S. 1047.

» 32, » 1, S. 10, Z. 2 v. o. lies: Labhardt statt Gebhardt.

» 32, » 1, S. 10, Z. 1 v. u. (Anm.) lies: Berichte 21 statt B. 27.

» 32, » 1, S. 13, Z. 13 v. o. lies: Phenylsemicarbazid-*o*-carbonsäureester statt Phenylsemicarbazid.

» 32, » 1, S. 27, Z. 2 v. u. lies: B. 21, 479 Ref. statt B. 21, 479.

» 32, » 1, S. 58, Z. 13 v. u. lies: $C_{11}H_{20}OCl_2$ statt $C_{13}H_{18}OCl_2$.

» 32, » 1, S. 58, Z. 2 v. u. lies: $C_{11}H_{20}OBr_2$ statt $C_{13}H_{18}OBr_2$.

» 32, » 1, S. 95, Z. 7 v. o. lies: Tetrahydrat statt Tetrabromid.

» 32, » 2, S. 131, Z. 16 v. o. lies: Methebenimethin-methyljodid statt Methebinmethinmethyljodid.

» 32, » 2, S. 205, Z. 8 v. u. lies: $C_{10}H_{11}N_3O_2$ statt $C_{10}H_{13}NO$.

» 32, » 2, S. 208, Z. 16 v. o. lies: $C_{18}H_{20}N_4O_2$ statt $C_{18}H_{20}N_4O_3$.

» 32, » 2, S. 220, Z. 1 v. u. lies: $C_9H_9Br_2NO$ statt $C_8H_9Br_2NO$.

» 32, » 2, S. 229, Z. 17 v. u. lies: $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ statt $(C_{12}H_{13}N_2)_2H_2PtCl_6$.

» 32, » 2, S. 236, Z. 10 u. 13 v. u. lies: $C_{12}H_9NSO_6Na$ statt $C_{10}H_8NSO_6Na$.

» 32, » 2, S. 262, Z. 23 v. o. lies: 59.35 C, 4.95 H statt 59.55 C, 4.65 H.

» 32, » 2, S. 263, Z. 13 u. 17 lies: $C_6H_4<\begin{matrix}CO-\\CO-\end{matrix}$ statt $C_6H_5<\begin{matrix}CO-\\CO-\end{matrix}$.

» 32, » 2, S. 265, Z. 16 v. u. lies: Anolid statt Anilid.

» 32, » 3, S. 310, Z. 11 v. u. lies: Piperonalresacetophenonmonoäthylätherdibromid statt Piperonalacetophenonmonoäthylätherdibromid.

» 32, » 3, S. 355, Z. 2 v. u. muss die Gleichung lauten:

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a+b}{2a^2}\cdot\frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{x}{a(a-x)}\right\}.$$

» 32, » 3, S. 371, Z. 2 v. o. muss die Gleichung lauten:

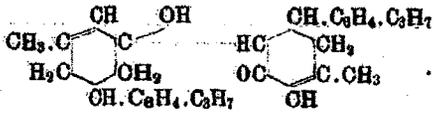
$$K = \frac{1}{t.c}\left\{2.3\,a\,\log\frac{a}{a-x} - x\right\}.$$

» 32, » 3, S. 376, Z. 7 v. u. lies: Diäthylanilin statt Diäthylamin.

Jahrg. 32, Heft 3, S. 378, Z. 8 v. o. lies: K statt Kalium.

» 32, » 3, S. 406, Z. 15 v. u. lies: $C_{12}H_{11}N_2O_2Br$ statt $C_{12}H_{11}BrN_2O_2Br$.

» 32, » 3, S. 428, Z. 4 v. o. muss die Formel lauten:



» 32, » 4, S. 517, Z. 5 v. u. lies: Aethylpiperidin statt Methylpiperidin.

» 32, » 4, S. 519, Z. 17 v. o. lies: abgehoben statt abgeschoben.

» 32, » 4, S. 524, Z. 18 v. o. lies: dieses statt dieser.

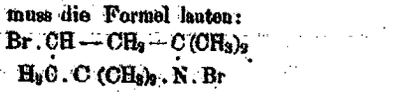
» 32, » 4, S. 526, Z. 1 v. u. lies: bezeichnet statt berechnet.

» 32, » 4, S. 528, Z. 12 v. u. lies: also statt aber.

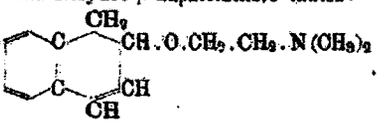
» 32, » 4, S. 547, Z. 2 v. u. lies: Ann. 247, 356 statt 247, 306.

» 32, » 5, S. 665, Z. 19 v. o. lies: $C_9H_{19}NBr_4$ statt $C_9H_{19}NBr_3$.

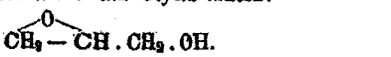
» 32, » 5, S. 665, Z. 21 v. o. muss die Formel lauten:



» 32, » 5, S. 744, Z. 22 v. o. muss die Formel des Dimethyläthanolamin-dihydro-β-naphtoläthers lauten:



» 32, » 5, S. 751 muss die Formel für das Glycid lauten:



» 32, » 5, S. 757, Z. 19 v. o. lies: $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ statt $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$.

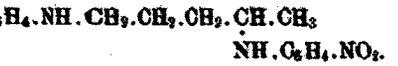
» 32, » 6, S. 797, Z. 5 v. u. lies: $C_4H_6N_2O$ statt $C_4H_4N_2O$.

» 32, » 6, S. 800, Z. 5 v. u. lies: $C_{39}H_{49}NO_3$ statt $C_{34}H_{49}NO_3$.

» 32, » 6, S. 849, Z. 10 v. u. lies: 1,4-Di-o-nitranilin-pentan statt 1,4-Dinitranilin-o-pentan.

» 32, » 6, S. 849, Z. 15 v. u. lies: 1,4-Di-o-toluidin-pentan statt 1,4-Di-toluidin-o-pentan.

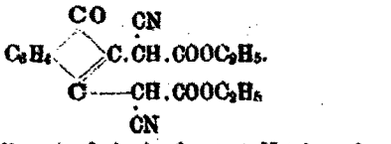
» 32, » 6, S. 852, Z. 19 v. o. muss die Formel lauten:



» 32, » 6, S. 904, Z. 16 v. u. lies: $C_{15}H_{13}N_3O$ statt $C_{15}H_{15}N_3O$.

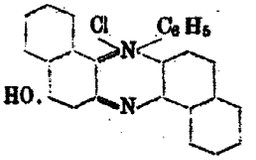
» 32, » 6, S. 909, Z. 3 v. o. lies: $C_{12}H_8O_4N_4$ statt $C_{18}H_8O_4N_4$.

» 32, » 6, S. 917, Z. 17 v. u. muss die Formel lauten:



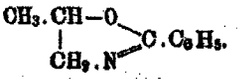
» 32, » 6, S. 919, Z. 15 v. o. lies: Aethylaminsalz statt Natriumsalz.

Jahrg. 32, Heft 6, S. 945, Z. 17 v. o. muss die Formel lauten:

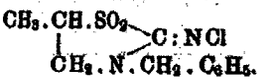


» 32, » 6, S. 961, Z. 12 v. o. lies: $C_{10}H_9NO_4$ statt $C_{10}H_9N_4O$.

» 32, » 6, S. 968, Z. 16 v. o. muss die Formel lauten:



» 32, » 6, S. 975, Z. 5 v. o. muss die Formel lauten:



» 32, » 7, S. 1038, Z. 2 v. o. lies: .CH:CH.C_6H_4(OC_2H_5) statt .CH:CH.C_6H_5(OC_2H_5).

» 32, » 7, S. 1048, Z. 1 v. u. lies: $C_{20}H_{28}NO_3J$ statt $C_{20}H_{28}NO_4J$.

» 32, » 7, S. 1071, Z. 2 v. u. lies: $C_{18}H_{13}N_3O_4$ statt $C_{18}H_{19}N_3O_4$.

» 32, » 7, S. 1085, Z. 24 v. u. lies: *m*-Chlorphenyl statt *m*-Chlorphenol-

» 32, » 7, S. 1086, Z. 5 v. o. lies: Antiform statt Synform.

» 32, » 7, S. 1087, Z. 6 v. o. lies: 135° (220°) statt 185° (202°).

» 32, » 7, S. 1101, Z. 17 v. u. lies: C_2H_5.CH.OH statt C_3H_6.CH.OH.

» 32, » 7, S. 1103, Z. 2 v. o. lies: $C_6H_{11}NS_2$ statt $C_6H_{11}NS$.

» 32, » 7, S. 1105, Z. 7 u. 11 v. o. lies: $(C_{16}H_{13}O_3)_2Cu$ statt $(C_{16}H_{13}O_2)_2Cu$.

» 32, » 7, S. 1109, Z. 11 v. u. lies: 4-Brom-3-*o*-tolyl statt 1-Brom-3-*o*-tolyl.

» 32, » 7, S. 1111, Z. 7 v. o. lies: $HO_2C.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CH_3$ statt $HO_2C.C_6H_4.CH_2(OH).CH(OH).C_6H_4.CH_3$.

» 32, » 7, S. 1112, Z. 7 v. o. lies: 3-*o*-Tolyl-isocarbostyril statt *o*-Tolyl-isocumarin.

» 32, » 7, S. 1147, Z. 3 v. u. lies: *o*-$C_6H_4<^{OCH_3}_{SH}$ statt *o*-$C_6H_4<^{CH_3}_{SH}$.

» 32, » 8, S. 1194, Z. 6 v. u. lies: $C_7H_{14}N_2$ statt $C_7H_{17}N_2$.

» 32, » 8, S. 1207, Z. 18 v. o. lies: $C_6H_5.N<^{CH_2.C:N_2H.C_6H_5}_{CO.C(CH_3)_2}$

statt $C_6H_5.N<^{CH_2.CH:N_2H.C_6H_5}_{CO.C(CH_3)_2}$

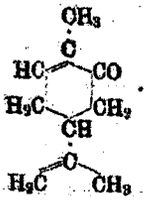
» 32, » 8, S. 1268, Z. 1 v. u. lies: $C_{18}H_{17}NO_3$ statt $C_{18}H_{17}ON_3$.

» 32, » 8, S. 1289, Z. 12 v. o. lies: $(^4CH_3)(^3NO_2)C_6H_3.^1CH:N.C_6H_4.^3NO_2$

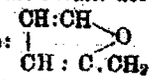
statt $(^4CH_3)(^3NO_2)C_6H_4.^1CH:N.C_6H_4.^3NO_2$.

» 32, » 8, S. 1289, Z. 14 v. o. lies: $C_{14}H_{11}N_3O_4$ statt $C_{14}H_{12}N_3O_4$.

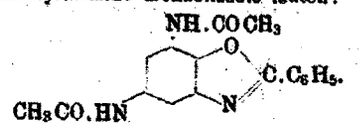
Jahrg. 32, Heft 8, S. 1316 Mitte, muss die Formel des Carvons lauten:



» 32, » 8, S. 1320, Z. 20 v. u. muss die Formel des α-Furylbutanons lauten:



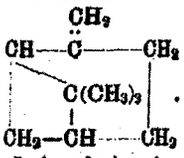
» 32, » 8, S. 1334, Z. 10 v. u. lies: $C_{13}H_{16}N_2O_2$ statt $C_{13}H_{16}N_2O_3$.
» 32, » 9, S. 1368, Z. 1 v. u. lies: B. 28, 1083 statt B. 58, 1083.
» 32, » 9, S. 1426, Z. 9 v. o. lies: C 70.92 statt C 72.92.
» 32, » 9, S. 1429, Z. 13 v. o. muss die Formel des α-Phenyl-*m*-diacetyldiamino-Benzoxazols lauten:



» 32, » 9, S. 1430, Z. 1 v. u. lies: Ann. 210, 394 statt Ann. 310, 285.
» 32, » 9, S. 1447, Z. 4 v. o. lies: $(CH_3)_2C.CO.CH_3$ statt $(CH_3)_2C.CO.CH_3$.
» 32, » 9, S. 1477, Z. 15 v. o. lies: $C_{13}H_{11}N_3$ statt $C_{11}H_{11}N_3$.
» 32, » 9, S. 1479, Z. 8 v. u. lies: (β)-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazol statt (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol.
» 32, » 9, S. 1501, Z. 15 v. u. lies: $C_{10}H_{15}N_2O_5$ statt $C_{10}H_{16}N_2O_5$.
» 32, » 9, S. 1501, Z. 16 v. u. lies: $C_{10}H_{15}N_2O_5$ statt $C_{10}H_{16}N_2O_5$.
» 32, » 9, S. 1503, Z. 17 v. u. lies: Camphenylen C_9H_{14} statt Camphenylen, C_9H_{12}.
» 32, » 9, S. 1506, Z. 15 v. u. lies: $C_9H_{14}O_2$ statt $C_9H_{14}O$.
» 32, » 9, S. 1520, Z. 9 v. u. lies: $C_8H_{10}N_2O$ statt $C_8H_{10}N_2$.
» 32, » 9, S. 1520, Z. 5 v. u. lies: $C_{13}H_{16}N_2O_3$ statt $C_{13}H_{18}N_2O_2$.
» 32, » 10, S. 1661, Z. 4 v. o.
» 32, » 10, S. 1661, Z. 19 v. o.
» 32, » 10, S. 1661, Z. 8 v. u. } lies: $C_{14}H_{10}N_2O_5$ statt $C_{14}H_{10}N_2O_3$.
» 32, » 10, S. 1784, Z. 2 v. u. lies: $C_{15}H_{15}N_5$ statt $C_{14}H_{15}N_5$.
» 32, » 10, S. 1864, Z. 11 v. o. lies: stereochemische statt thermochemische.
» 32, » 10, S. 1864, Z. 18 v. o. lies: anormalen statt normalen.
» 32, » 10, S. 1893, Z. 9 v. u. lies: B. 23, 556 statt B. 27, 556.
» 32, » 10, S. 2030, Z. 11 u. 14 v. o. lies: $C_{14}H_{13}NO.HCl$ statt $C_{15}H_{13}NO.HCl$.
» 32, » 12, S. 2080, Z. 3 v. u. lies: $CH_2.CH.CH_2.CO.COOH$ statt $CH_2.CH.CH.CO.COOH$.

Jahrg. 32, Heft 12, S. 2083, Z. 24 v. o. lies: Pinen statt Pinol.

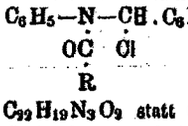
» 32, » 12, S. 2083, Z. 25 v. o. muss die Formel lauten:



» 32, » 13, S. 2243, Z. 12 v. u. lies: Isobutyläthoxybenzimidazols statt Isobutyryläthoxybenzimidazols.

» 32, » 13, S. 2262, Z. 19 v. u. lies: $C_6H_2(\overset{4.6}{O}CH_3)_2(\overset{5}{O}.\overset{3}{C}OCH_3).COCH_3$ statt $C_6H_2(\overset{4.6}{O}CH_3)_2(\overset{5}{O}H).COCH_3$.

» 32, » 13, S. 2279, Z. 15 v. u. muss die Formel lauten:



» 32, » 13, S. 2285, Z. 16 v. u. lies: $C_{22}H_{19}N_3O_2$ statt $C_{23}H_{18}N_3O_2$.

» 32, » 13, S. 2291, Z. 13 v. o. lies: $C_9H_{16}O_3$ statt $C_9H_{13}O_3$.

» 32, » 13, S. 2299, Z. 17 v. o. lies: $C_{17}H_{14}N_2O_7$ statt $C_{17}H_{14}N_7O_2$.

» 32, » 13, S. 2300, Z. 10 v. o. lies: $C_5H_4O_4N_2.H_2O$ statt $C_5H_4O_2N_2.H_2O$.

» 32, » 13, S. 2300, Z. 14 v. u. lies: $C_7H_8O_4N_2$ statt $C_7H_4O_4N_2$.

» 32, » 13, S. 2441, Z. 3 v. o. lies: $C_{15}H_{15}Br_2O$ statt $C_{15}H_{15}Br_2O_3$.

» 32, » 13, S. 2489, Z. 18 v. o. muss die Formel lauten:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N:CH.C_6H_5\\NH.CH_2.CH_3\end{matrix}.$$

» 32, » 14, S. 2549, Z. 21 v. u. lies: Scheveningen statt Scheweningen.

» 32, » 14, S. 2549, Z. 19/18 v. u. lies: Heerma Voss statt Heermann Voss.

» 32, » 14, S. 2549, Z. 17/16 v. u. lies: mikrochemischen statt mineralogischen.

» 32, » 14, S. 2549, Z. 11 v. u. lies: G. von Iterson jr. statt G. von Herson.

» 32, » 14, S. 2549, Z. 7 v. u. lies: Baangracht statt Boongracht.

» 32, » 14, S. 2549, Z. 6 v. u. lies: Jhr. J. W. Six statt J. W. Six.

» 32, » 14, S. 2597, Z. 12 v. u. lies: $C_6H_{10}O_5$ statt $C_4H_{10}O_5$.

» 32, » 14, S. 2646, Z. 18 v. u. lies: $C_{22}H_{17}N_5O_2$ statt $C_{22}H_{17}N_5N_2$.

» 32, » 14, S. 2648, Z. 1 v. o. und Z. 14 v. u. lies: -methylisoxazol statt -methylisoxazolon.

» 32, » 14, S. 2649, Z. 3 v. o. lies: 1-*p*-Nitrophenyl statt 2-*p*-Nitrophenyl.

» 32, » 14, S. 2683, Z. 2 v. u. lies: $C_5H_9NO_2$ statt $C_5H_9NO_3$.

» 32, » 14, S. 2689, Z. 20 v. o. lies: $C_{13}H_9N_3O_3$ statt $C_{13}H_9N_3O$.

» 32, » 14, S. 2690, Z. 5 v. u. lies: $C_{19}H_{14}N_4O_5$ statt $C_{19}H_{14}N_4O_3$.

» 32, » 14, S. 2691, Z. 1 v. u. lies: $C_{14}H_{12}N_4O_5$ statt $C_{14}H_{12}N_2O_5$.

» 32, » 14, S. 2765, Z. 6 v. u. lies: $NH_2.CH:C(CH_2.C_6H_5).CH_3$ statt $NH_2.CH_2.C(CH_2.C_6H_5):CH_2$.

» 32, » 15, S. 2897, Z. 5 v. u. lies: B. 19, 3259 statt B. 29, 3259.

Jahrg. 32, Heft 16, S. 3024, Z. 28 v. o. lies: $C_{17}H_{13}O_4NBr_4$ statt $C_{17}H_{13}O_4NBr_3$.

» 32, » 16, S. 3028, Z. 8 v. o. lies: $C_{14}H_{12}O_2NBr_3$ statt $C_{11}H_{12}O_2NBr_3$.

» 32, » 16, S. 3028, Z. 9 v. o. lies: $C_{14}H_{12}O_2NBr_3$ statt $C_{11}H_{12}O_2NBr_3$.

» 32, » 16, S. 3041, Z. 22 v. o. lies: $C_6H_6O_3Br_2$ statt $C_9H_6O_3Br$.

» 32, » 16, S. 3142, Z. 8 v. u. lies: $C_9H_{11}N_3O_5Na_2$ statt $C_9H_{11}N_3O_5Na$.

» 32, » 16, S. 3165, Z. 5 v. o. lies: $C_{23}H_{27}N_3O$ statt $C_{28}H_{27}N_3O$.

» 32, » 16, S. 3165, Z. 13 v. o. lies: $C_6H_5.\dot{C}:NH$ statt $C_6H_5.C:NH$.

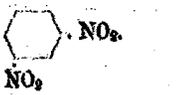
» 32, » 16, S. 3168, Z. 14 v. o. lies: $C_7H_{18}N_3Br_6$ statt $C_7H_{14}N_3Br_6$.

» 32, » 16, S. 3172, Z. 7 v. u. lies: $C_{23}H_{30}N_4O$ statt $C_{22}H_{30}N_4O$.

» 32, » 16, S. 3205, Z. 1 v. u. lies: B. 31, 2557 statt B. 32, 2557.

» 32, » 17, S. 3272, Z. 7 v. o. lies: bei 221—222° statt bei 121—122°.

» 32, » 17, S. 3277, Z. 4 v. u. muss die Formel lauten:



» 32, » 17, S. 3287, Z. 13 v. o. lies: Nitronaphtalsulfosäure statt Nitronaphtalsulfosäureanhydrid.

» 32, » 17, S. 3288, Z. 5 u. 13 v. o. lies: Oxynaphtalsäureanhydrid statt Oxynaphtalsulfosäureanhydrid.

» 32, » 17, S. 3309, Z. 20 v. o. lies: $C_{16}H_{14}O_2NBr_3$ statt $C_{16}H_{14}O_2NBr_2$.

» 32, » 17, S. 3324, Z. 19 v. o. muss die Formel lauten:



» 32, » 17, S. 3420, Z. 16 v. u. lies: Wasser statt Essigsäure.

» 32, » 17, S. 3463, Z. 9 v. o. lies: $C_{10}H_{11}O_2Br_3$ statt $C_{10}H_{11}O_2Br_2$.

» 32, » 17, S. 3464, Z. 16 v. u. lies: $C_{10}H_{11}O_2ClBr_2$ statt $C_{10}H_{11}O_2ClBr$.

» 32, » 18, S. 3521, Z. 2 v. o. lies: $\left(C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH.CH_3\end{matrix}\right)_2H_2SO_4$ statt $\left(C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\NH.CH_3\end{matrix}\right)_2H_2SO_4$.

» 32, » 18, S. 3537, Z. 14 u. 18 v. u. lies: Dinitrothiophenol statt Dinitrophenol.

» 32, » 18, S. 3580, Z. 16 v. o. lies: $C_7H_4ONBr_3$ statt $C_7H_4ONBr_3$.

» 32, » 18, S. 3580, Z. 18 v. o. lies: $C_6H_2Br_3.NBr.CHO$ statt $C_6H_2Br_3.NBr_2.CHO$.

» 32, » 18, S. 3611, Z. 1 u. 2 v. u. lies: $C_{20}H_{24}ON_2$ statt $C_{20}H_{24}ON$.

» 32, » 18, S. 3611, Z. 19 v. u. lies: Methyloldesoxyconchinius statt Methyldesoxyconchinius.

» 32, » 18, S. 3683, Z. 6 v. u. lies: *p*-Dimethylamino-*β*-methylcumarin statt *p*-Dimethylamino-*β*-methylumbelliferon.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 4

BIBLIOTHÈQUE DE PARIS